

MEDICAL LIBRARY  
UNIVERSITY OF MICHIGAN

# ANNALEN DER PHYSIK

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH  
F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF,  
G. u. E. WIEDEMANN, P. DRUDE

VIERTE FOLGE  
BAND 75 HEFT 4  
DER GANZEN REIHE 380. BANDES 4. HEFT

KURATORIUM:  
M. PLANCK, E. WARBURG

UNTER MITWIRKUNG  
DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT  
HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK



LEIPZIG

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH

Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen und der Verlagsbuchhandlung entgegengenommen. Im Jahre 1924 erscheinen Bd. 73, 74 u. 75 à 8 Hefte.

Preis von Band 75 für Deutschland Goldmark 20.—; England £ 1—;

Holland fl. 11.50; Schweiz Fr. 25.—, U.S.A. \$ 4.50.

Ausgegeben im Oktober 1924.

# Inhalt.

	Seite
1. Gerhard C. Schmidt: Über Atomstrahlen . . . . .	387
2. E. Rupp: Über Phosphoreszenzerregung durch Hochfrequenzstrahlen . . . . .	369
3. George Jaffé: Über den Einfluß der Diffusion auf nahezu gesättigte Ströme . . . . .	391
4. Franz Zeilinger: Gastheoretische Berechnung der Brownschen Bewegung . . . . .	403
5. W. Arkadiew: Reflexion elektromagnetischer Wellen an Hertzschen Gittern . . . . .	426
6. A. Becker: Über die Erzeugung und Untersuchung mittelschneller Kathodenstrahlen . . . . .	435
7. Erich Kretschmann: Berichtigung zu der Abhandlung: „Grundlagen einer Theorie der Supraleitfähigkeit“ . . . . .	448

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr Geh. Hofrat Prof. W. Wien übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: München, Leopoldstraße 91.

Es wird gebeten, die Manuskripte druckfertig einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekannt gegeben werden.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 Sonderabdrücke jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die Zeichnungen sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.

f  
d  
d  
d  
u  
e  
o  
y  
o  
o  
o  
s  
n  
e  
f  
z  
o  
s  
  
S  
e  
n  
E  
T  
M  
o

frül  
dän  
der  
das  
und  
em  
die  
wie  
öff  
Cac  
dur  
Sal  
rat  
ele  
flut  
zu  
die  
ach

8. 5  
erfu  
mee  
Pla

191  
dies



# ANNALEN DER PHYSIK.

## VIERTE FOLGE. BAND 75.

### 1. Über Atomstrahlen; von Gerhard C. Schmidt.

#### § 1. Einleitung.

Die vorliegende Abhandlung schließt sich eng an meine früheren Arbeiten<sup>1)</sup>: Über die Elektrizitätsleitung von Salzdämpfen an, da aber, wie bereits in der Abhandlung IV erkannt, der Vorgang nicht darin besteht, daß der Dampf leitet, sondern das feste oder flüssige Salz bei höherer Temperatur positive und in einzelnen Fällen positive und negative Ladungen emittiert, so paßt die frühere Überschrift nicht und ich habe die neue gewählt, welche das Wesentliche der Erscheinung wiedergibt. In der gemeinsam mit Hrn. R. Walter veröffentlichten Arbeit IV hatten wir uns begnügt bei einzelnen Cadmium- und Zinksalzen nachzuweisen, daß sie nur  $+$ -Ladungen aussenden. Jetzt galt es 1. zu prüfen, ob auch andere Salze sich ähnlich verhalten; 2. bei verschiedenen Temperaturen die Emission zu messen; 3. die Beziehung zwischen elektromotorischer Kraft und Strom festzulegen; 4. den Einfluß von Zusätzen zu den Salzen zu untersuchen; 5. die Frage zu lösen, ob die Emission von der Unterlage abhängt; 6.  $e/m$  für die Träger zu bestimmen und 7. eine Erklärung für die Erscheinungen zu geben.

#### Experimenteller Teil.

#### § 2. Die Versuchsanordnung.

Die Versuchsanordnung war im wesentlichen die Abh. IV 8. 583 beschriebene, die aber eine Reihe von Verbesserungen erfuhr. In einem Glasgefäß von 15 cm Länge mit 5 cm Durchmesser, das evakuiert werden konnte, befand sich ein dünner Platin- oder Nickeldraht (Durchmesser 0,15 mm), der oben

1) G. C. Schmidt, Ann. d. Phys. 35. S. 401. 1911; 41. S. 673. 1913; 66. S. 341. 1918; 72. S. 565. 1923. Im folgenden bezeichnen wir diese Abhandlungen als Abh. I, II, III u. IV.

und unten an dicke Kupferdrähte gelötet war, so daß er stets gespannt war. Das untere Ende des Kupferdrahts tauchte in Quecksilber und konnte so durch einen eingeschmolzenen Platinstift mit der Heizbatterie verbunden werden. Das Quecksilber befand sich in einem Schliff; der obere Kupferdraht war ebenfalls in einen Schliff eingekittet, es konnte

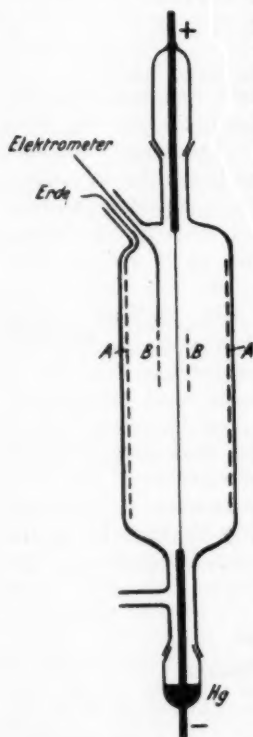


Fig. 1.

Spannung an den Pt-Draht gelegt und dann von Zeit zu Zeit die Stromstärke am Elektrometer abgelesen. Die Temperatur des Platindrahts wurde aus der Stromstärke in einem isolierten Galvanometer im Nebenschluß bestimmt. Vorher

somit der Platindraht leicht herausgenommen werden. In der Mitte umgab den Platindraht ein kleiner Zylinder aus Drahtnetz *BB*, der gut isoliert zum Elektrometer führte. Damit die Elektrizität nicht über das Glas zu dem mit dem Elektrometer verbundenen Draht gelangte, befand sich zwischen beiden ein zur Erde abgeleitetes Messingrohr (in der Zeichnung weggelassen). An die Glaswandung schmiegte sich eng an ein zur Erde abgeleiteter Zylinder aus Drahtnetz *AA* zum Schutz gegen elektrostatische Einflüsse. Anfangs waren alle diese Teile in einem großen Schliff befestigt; es konnte der Apparat so leicht auseinandergenommen und gereinigt werden, aber, wenn das Rohr stark evakuiert wurde, wurde der Schliff so fest hineingepreßt, daß er sich nur schwer entfernen ließ; ich habe ihn daher später fortgelassen und sobald das Rohr zu schmutzig geworden war infolge der verdampften Salze, ein neues genommen. Durch eine isoliert stehende Batterie wurde der Pt-Draht erwärmt und durch Ausschalten von isoliertem Widerstand die Temperatur desselben gesteigert. Gleichzeitig wurde durch eine zweite Batterie  $+$  - oder  $-$  -

war  
klein  
brach  
Schliff  
Erge  
des I  
kann  
1. v  
der  
und  
inner  
gem  
Fall  
inner  
Die  
ab.  
Dru  
war  
Plat  
glut  
Inte  
wur  
die  
sub  
org  
Rob  
KN  
ern  
nich  
Rol  
glei  
seh  
vor  
wer  
Ve  
an  
sic  
Su

war der Draht geeicht, indem man auf den Pt-Draht ganz kleine Mengen von Substanzen mit bekanntem Schmelzpunkt brachte und die Stromstärke bestimmte, bei der gerade das Schmelzen auftrat. Hierbei zeigte sich das überraschende Ergebnis, daß der Schmelzpunkt, also auch die Temperatur des Drahtes im hohen Maße von dem Gasdruck abhing. Bekanntlich hängt die Abkühlungsgeschwindigkeit eines Körpers 1. von der Wärmeleitung, 2. von der Konvektion und 3. von der Strahlung ab. Die Konvektion nimmt mit dem Druck ab und ist nach den Versuchen von Kundt und Warburg<sup>1)</sup> innerhalb gewisser Grenzen unabhängig vom Druck. Demgemäß erwartete ich, daß dies auch in meinem Apparat der Fall sein würde, oder daß es jedenfalls Grenzen geben würde, innerhalb denen die Konvektion keine Rolle spielen würde. Die Grenzen hängen aber von den Dimensionen des Apparats ab. Die Eichung ergab recht verschiedene Werte, wenn der Druck sich änderte, auch wenn der Anfangsdruck sehr klein war. Ich habe öfters den folgenden Versuch gemacht, der Platindraht wurde etwa bei 2 mm Druck auf schwache Rotglut erhitzt; wurde dann weiter ausgepumpt, so nahm die Intensität sehr stark zu. Um diese Fehlerquelle zu beseitigen, wurde der Draht stets bei demselben Druck geeicht, bei dem die Versuche später ausgeführt werden sollten. Als Eichsubstanzen mit bekanntem Schmelzpunkt benutzte ich anfangs organische Stoffe, da diese aber schnell verdampften und das Rohr verschmierten, nahm ich  $\text{AgNO}_3$  (Schmelzpunkt  $209^\circ$ ),  $\text{KNO}_3$  ( $338^\circ$ )  $\text{PbCl}_2$  ( $499^\circ$ ). Da der Platindraht sehr häufig erneuert werden mußte, so wurde, um das zeitraubende Eichn nicht immer wiederholen zu müssen, von ein und derselben Rolle von Pt mit dem Durchmesser 0,15 mm stets ein genau gleich langes Stück von 10 cm an die Kupferdrähte gelötet.

Die im folgenden angegebenen Temperaturen sind nicht sehr genau. Zwar erhält man bei der Eichung, wenn man vorsichtig verfährt, recht gut übereinstimmende Werte, aber wenn man nachher den Draht mit Salz bedeckt, werden die Verhältnisse gänzlich geändert, denn 1. ist die Strahlung eine andere; 2. verdampft die Substanz und dadurch erniedrigt sich die Temperatur; 3. da der Draht mit verdampfender Substanz umgeben ist, ist die Konvektion eine andere. Wie

1) Kundt u. Warburg, Pogg. Ann. 156. S. 179. 1875.

groß die hierdurch hervorgerufenen Fehler sind, vermag ich nicht anzugeben. Die Fehler hätten sich beseitigen lassen, wenn man ein breites Pt-Band erhitzt und nur an einer Stelle etwas Salz gebracht hätte, aber dann wäre zum Erhitzen eine sehr große isolierte Batterie nötig gewesen, die mir nicht zur Verfügung stand. Für die folgenden Versuche ist die Ungenauigkeit der Temperaturen von keiner großen Bedeutung; es kam mehr darauf an, dieselben während längerer Zeit konstant zu halten was sich leicht erreichen ließ.

Die Versuche wurden in folgender Weise durchgeführt. Nach der Eichung wurde der Platindraht mit konz.  $\text{HNO}_3$  behandelt, mit Wasser abgespült und stark erhitzt. Darauf wurde der Draht in den Glasapparat gebracht und die Temperatur festgestellt, bei der elektrische Ladungen abgegeben werden. Bei etwa  $420^\circ$  wurden häufig  $+$ -Ladungen emittiert, die mit der Temperatur stark wuchsen und nach anhaltendem Erhitzen auf Weißglut, sehr klein wurden, wenn man wieder auf  $420^\circ$  zurückkehrte bzw. waren sie ganz verschwunden. Bei Rotglut wurden auch  $-$  Ladungen abgegeben. War ein Draht schon mehreremal mit Salz belegt, so war es sehr schwer die  $+$ -Ladungen zum Verschwinden zu bringen. Es wurde dann ein neuer Draht genommen. Da die Gefahr stets vorlag, daß sich auf den Draht beim Herausnehmen durch Berühren der Glaswand oder beim Liegen an der Luft fremde Salze niederschlagen, habe ich meine Versuche nur ausnahmsweise über  $420^\circ$  ausgedehnt. Bis zu dieser Temperatur war der Draht leicht rein zu bekommen. Nickeldrähte konnten bis  $450^\circ$  benutzt werden, sie werden aber leicht brüchig beim Erwärmen und da die Ströme, wie spätere Versuche zeigen werden, stets viel größer bei Pt sind, so sind die meisten Versuche mit diesem Metall ausgeführt.

Die Substanz wurde auf den Draht gebracht, entweder durch Sublimation oder durch Hineintauchen in das gelöste oder geschmolzene Salz.

Da die kleinsten Mengen von wirksamen Stoffen Ladungen abgeben — die Methode ist vielfach wohl noch empfindlicher als die Spektralanalyse — so erhebt sich das Bedenken, stammen die Ladungen von den heraufgebrachten Salzen oder von Verunreinigungen her. Wir haben aber eine Reihe von Kennzeichen, um zu entscheiden, ob die reinen Salze wirksam

sind oder ob Verunreinigungen die Erscheinung vortäuschen. Das sicherste ist

1. die Bestimmung von  $e/m$ . Derartige Messungen werden in § 12 mitgeteilt.

2. Man erhitzt das Salz längere Zeit auf eine bestimmte Temperatur bis die Ströme konstant sind, steigert dann die Temperatur um  $20^{\circ}$ – $30^{\circ}$ , erhitzt wieder längere Zeit und kehrt schließlich zur ursprünglichen Temperatur zurück. Rühren die Ströme von Verunreinigungen her, so müssen letztere bei der höheren Temperatur herausdestillieren und man muß, wenn man zu der niederen Temperatur zurückkehrt, weil ihre Menge jetzt kleiner geworden ist, einen kleineren Strom bekommen. Stammt dagegen die Leitfähigkeit von dem reinen Salz, dann wird der Strom wieder gleich dem ursprünglichen sein müssen. Dies Kennzeichen versagt, wenn die Verunreinigung denselben Dampfdruck besitzt, wie die reine Substanz; das ist aber ein so unwahrscheinlicher Fall, daß er nicht in Betracht kommt. Auf manche Salze lassen sich aber diese beiden Kennzeichen nicht anwenden, entweder weil die Ströme zu schwach sind, oder weil sie sich zu stark zersetzen. In diesen Fällen bleibt nichts anderes übrig, als

3. zwei oder drei verschiedene Präparate zu untersuchen. Verhalten sich diese wenigstens qualitativ gleich, so kann man auch jetzt eine sichere Entscheidung fällen.

So groß wie ich anfangs annahm, ist die Gefahr nicht, daß Verunreinigungen die Erscheinung wesentlich beeinflussen. Denn ist ein Stoff unwirksam, d. h. sendet er keine Ladungen aus, so hindert er die Emission der eingeschlossenen Verunreinigung (vgl. § 4).

### § 3. Die Emission von Ladungen. Halogensalze.

Im folgenden gebe ich einen kurzen Auszug aus den vielen Messungen.

a) *Die Halogensalze des Cadmiums.* Bei weitem am ausführlichsten habe ich  $\text{CdJ}_2$  untersucht, weil es, wie früher bewiesen (Abh. IV, S. 574), sich in  $\text{N}_2$  nicht zersetzt und ohne Zersetzung sublimiert.

In den nachfolgenden Tabellen bedeuten  $p$  der Druck,  $V$  das angelegte Potential,  $Z$  die Zeit in Minuten,  $A$  der Aus-

schlag des Elektrometers in 60 Sek. und  $E$  dessen Empfindlichkeit. Um Raum zu sparen, habe ich in einzelnen Fällen nicht die unmittelbar erhaltenen Beobachtungsreihen mitgeteilt, sondern aus den Beobachtungen Kurven gezogen und aus diesen die zu den betreffenden Zeiten gehörigen Ausschläge abgelesen.

Tabelle 1.

CdJ<sub>2</sub> in Stickstoff.

$p = 4$  mm.  $V = + 2$  Volt.  $E = 375$  Skt. pro Volt.  
Substanz durch Destillation auf den Draht gebracht.

Z	$t = 379^{\circ}$	$t = 407^{\circ}$	$t = 385^{\circ}$	$t = 379^{\circ}$
	A	A	A	A
3	16	188	58	7
6	14	212	62	7
9	12	230	66	7
12	11	241	69	7
15	11	252	72	7
18	10	260	74	7
20	10	265	76	—
30	10	284	82	—
40	—	278	62	—
50	—	273	36	—
60	—	269	32	—

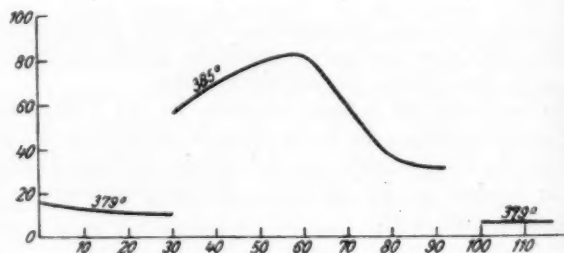


Fig. 2.

Die Fig. 2 gibt die Versuche wieder. Bei negativen Spannungen wurden keine Ladungen abgegeben.

Aus diesen Beobachtungen ergibt sich:

1. Die Leitfähigkeit des CdJ<sub>2</sub> ändert sich mit der Zeit und zwar erhält man entweder eine sofort abfallende Kurve oder anfangs ein Steigen bis zu einem Maximum, das in einen Abfall übergeht. Die Kurven sind analog den früher mit einer anderen Versuchsanordnung erhaltenen (Abh. IV, S. 575).

2. Geht man von niederen Temperaturen zu höheren und kehrt dann wieder zu der ursprünglichen zurück, so erhält man Ströme, welche der ersten Temperatur entsprechen. Man kann hieraus schließen, daß das reine  $\text{CdJ}_2$  Ladungen abgibt und daß diese nicht von einer beigemengten Substanz herrührt (vgl. S. 341).

3. Hat man den Draht mit dem  $\text{CdJ}_2$  bis zum Gleichgewicht erhitzt und erniedrigt dann die Temperatur, so stellt sich das neue Gleichgewicht sofort ein.

4. Es werden nur positive Ladungen ausgesandt.

5. Als weiteres Resultat, wofür ich an dieser Stelle keine Reihe anführe (vgl. § 8, Nickeldrähte) möge noch hinzugefügt werden: *Hat man den mit Salz bedeckten Draht so lange erhitzt, bis Gleichgewicht eingetreten ist und bringt neue Substanz darauf, so stellt sich das neue Gleichgewicht sehr rasch ein.* Hieraus geht hervor, daß der Platindraht bei der zeitlichen Änderung des Stromes eine Rolle spielt.

Mit  $\text{CdBr}_2$  und  $\text{CdCl}_2$  wurden ähnliche Kurven erhalten; beim  $\text{CdCl}_2$  konnten Ströme bereits bei  $300^\circ$  erhalten werden (vgl. Abh. IV, S. 585, Tab. XIX). Der Druck hat auf die Form der Kurve keinen Einfluß, wohl aber auf die Größe der Ausschläge. Ich habe früher Beobachtungsreihen bei höheren und ganz kleinen Drucken, die mit der alten Versuchsanordnung erhalten wurden, mitgeteilt (vgl. Abh. I, S. 414, Tab. VI, S. 416, Tab. VII, S. 419, Tab. VIIa usw.). Daß mit abnehmendem Druck die Ströme stark zunehmen, haben ebenfalls frühere Versuche bewiesen (Abh. I, S. 441). Versuche mit der neuen Anordnung bestätigten dies.

b) *Halogensalze des Zinks.* Die Halogensalze des Zinks zersetzen sich beim Erhitzen (vgl. Abh. IV, S. 575). Die Zersetzung hat aber auf die Aussendung von Ladungen keinen Einfluß (vgl. Abh. IV, S. 579).

Es wurden wiederum nur  $+$ -Ladungen abgegeben.  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{ZnJ}_2$  und  $\text{ZnBr}_2$  verhielten sich analog. Bei  $\text{ZnCl}_2$  konnten schon bei  $290^\circ$  große Ströme erreicht werden. Hierhingehörige Beobachtungen sind in § 6 mitgeteilt, wo der Einfluß von Zusätzen besprochen wird.

Tabelle 2.

 $p = 5 \text{ mm. } V = + 2 \text{ Volt. } E = 375 \text{ Skt. pro Volt.}$ 

Z	$t = 390^\circ$	$t = 418^\circ$
	A	A
3	145	380
6	143	383
9	140	385
12	132	386
15	127	387
20	116	404
30	107	425
40	106	418
50	105	412
60	—	386
80	—	335
100	—	293
120	—	256
140	—	254
160	—	253

c) *Halogensalze des Silbers.* Die Salze waren von mir durch Fällen dargestellt worden. Beim  $\text{AgCl}$  wurden drei verschiedene Präparate untersucht, die sich quantitativ sehr verschieden verhielten. Bei dem ersten nahm die Leitfähigkeit anfangs mit der Zeit zu, erreichte ein Maximum, um darauf konstant zu bleiben. Bei den anderen beiden Präparaten nahm der Strom mit der Zeit ab, bzw. anfangs zu und darauf ab:

Tabelle 3.

 $p = 10 \text{ mm. } V = + 2 \text{ Volt. } E = 354 \text{ Skt. pro Volt.}$ 

Substanz durch Hineintauchen in das geschmolzene Salz auf den Draht gebracht.

Z	$t = 279^\circ$	$t = 312^\circ$	$t = 331^\circ$
	A	A	A
2	17	40	308
4	5	63	258
6	2	43	242
10	2	37	196
16	1	23	182
20	—	17	180
25	—	14	176
30	—	12	173
40	—	10	171



Bei AgBr und AgJ wurden analoge Kurven erhalten. Es wurden nur positive Ladungen ausgesandt.

d) *Halogensalze des Thalliums.* Die Salze waren durch Fälln aus Thalliumsulfat gewonnen.

Tabelle 4.

ThCl

$p = 10 \text{ mm.}$   $V = + 2 \text{ Volt.}$   $E = 354 \text{ Skt. pro Volt.}$   
Substanz durch Sublimation auf den Draht gebracht.

Z	$t = 300^{\circ}$	$t = 314^{\circ}$	$t = 300^{\circ}$
	A	A	A
0	32	128	25
2	45	128	25
4	46	120	25
10	53	107	25
20	47	102	24
30	44	100	—
40	39	99	—
50	38	—	—

Es wurden wiederum nur positive Ausschläge erhalten. ThBr und ThJ verhielten sich analog. Da die Temperaturen nicht hoch sind, so kann man nicht zweifelhaft sein, daß in diesem Falle die Ladungen von dem Th-Salz stammen. Da man ferner beim Zurückgehen auf die ursprüngliche niedere Temperatur Zahlen erhält, die gut mit der dieser Temperatur entsprechenden Kurve passen, so hat zweifellos das Salz sich auch nicht zersetzt. Ich habe noch die Versuche in anderer Weise wiederholt. Der reine Platindraht wurde in eine Lösung von  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  getaucht; nach dem Trocknen und Glühen war er ganz mit CaO bedeckt und gab jetzt selbst bei starker Glut keine  $+$ -Ladungen, sondern nur Elektronen ab (Wehnelt-Effekt). Der Draht wurde aus dem Glasapparat herausgenommen, mehrfach gebogen, kräftig geschüttelt und nun nochmals untersucht. Auch jetzt gab er nur Elektronen ab, ein Beweis dafür, daß das CaO fest haftete. Auf den so präparierten Draht wurde ThCl durch Sublimation gebracht. Es wurden jetzt bei einer um etwa  $10^{\circ}$  höheren Temperatur Ströme erhalten, die ebenso groß waren, wie die mit reinem Pt (Tab. 4). Auch war der Verlauf derselbe, anfangs Steigen, nachher Fallen. Hieraus geht mit Sicherheit hervor, daß die Ladungen aus den Salzen stammen. Wie später bewiesen

werden wird, hindert eine Substanz, die selbst keine Ladungen abgibt, das Aussenden seitens des Platins; also können schon aus diesem Grunde die Ladungen nicht aus dem Platin stammen.

e) *Andere Halogensalze.* Die übrigen untersuchten Halogensalze verhielten sich analog; ich teile deswegen keine Reihen mehr mit, sondern führe nur die Substanzen an mit den Temperaturen, bei denen sie untersucht wurden. Die angelegte Spannung betrug stets + 2 Volt.

Tabelle 5.

Substanz		
FeCl <sub>3</sub>	395–424°	$p = 5$ mm
AlF <sub>3</sub>	400–431	$p = 5$
AlCl <sub>3</sub>	402–418	$p = 4$
MgCl <sub>2</sub>	420–440	$p = 5$
CaF <sub>2</sub>	432	$p = 4$
NH <sub>4</sub> J	380–420	$p = 4$
NH <sub>4</sub> Br	398–401	$p = 4$
PbJ <sub>2</sub>	270–305	$p = 2$
PbBr <sub>2</sub>	300–350	$p = 2$
PbCrO <sub>4</sub>	350–390	$p = 3$
CuJ <sub>2</sub>	270–300	$p = 3$

Stets wurden nur +-Ladungen abgegeben. Bei manchen Salzen ist die Temperatur ziemlich hoch, z. B. bei CaF<sub>2</sub>; daß aber auch in diesem Fall die Ladungen aus dem Salz stammen, geht aus der Bestimmung von  $e/m$  hervor (§ 12). Bei KJ, KBr, KCl, NaCl, NaF, CoCl<sub>2</sub>, MnCl<sub>2</sub>, SbCl<sub>3</sub>, HgCl<sub>2</sub>, HgBr<sub>2</sub>, HgJ<sub>2</sub> wurden bis 440° keine Ladungen emittiert; die Quecksilbersalze sublimierten bei einer viel niedrigeren Temperatur weg. Bei höheren Temperaturen wurden z. B. bei den K- und Na-Salzen Ladungen nachgewiesen, ich habe dies aber nicht weiter verfolgt, da man ohne eine Bestimmung von  $e/m$  nicht ganz sicher ist, ob nicht die Ladungen aus dem Platin stammen.

f) *Bleichlorid und Bariumchlorid.* Während bei den bisher untersuchten Salzen nur +-Ladungen abgegeben wurden, liefern PbCl<sub>2</sub> und BaCl<sub>2</sub> sowohl +- als auch - Ladungen.

Es werden somit bei PbCl<sub>2</sub> sowohl positive als auch negative Ladungen ausgesandt und zwar gleichzeitig. Die negativen Ladungen sind sogar bedeutend größer als die positiven. Die

Tabelle 6.

 $p = 3 \text{ mm. } E = 1000 \text{ Skt. pro Volt.}$  $V = + 2 \text{ Volt.}$ 

$t = 340^\circ$		$t = 350^\circ$		$t = 340^\circ$	
Z	A	Z	A	Z	A
0	36	35	31	62	7
3	33	38	26	64	7
17	16	40	26	66	7
21	16	43	26	—	—

 $V = - 2 \text{ Volt.}$ 

5	— 166	27	— 165	53	— 38
7	— 136	29	— 175	55	— 38
9	— 116	33	— 174	57	— 38
11	— 109	49	— 129	—	—
13	— 99	51	— 118	—	—
15	— 84	—	—	—	—
23	— 64	—	—	—	—
25	— 57	—	—	—	—

Ströme nehmen sowohl bei positiver, als auch bei negativer Spannung mit der Zeit ab, nur bei  $350^\circ$  und  $- 2 \text{ Volt}$  Spannung nimmt die Leitfähigkeit zunächst mit der Zeit zu, erreicht ein Maximum, und fällt dann wieder.

Tabelle 7.

 $p = 3 \text{ mm. } E = 1000 \text{ Skt. pro Volt.}$ 

Platin in die wässrige Lösung getaucht.

 $V = + 2 \text{ Volt}$ 

$t = 400^\circ$		$t = 450^\circ$		$t = 550^\circ$	
Z	A	Z	A	Z	A
0	66	18	55	42	76
6	25	32	16	44	57
8	16	35	15	46	46
10	12	38	13	48	39
13	10	—	—	62	18
16	7	—	—	64	18
—	—	—	—	66	15

 $V = - 2 \text{ Volt.}$ 

Keine	20	— 6	48	— 43
Ausschläge	22	— 12	51	— 43
	25	— 7	53	— 42
	28	— 7	57	— 41

Es werden bei  $\text{BaCl}_2$  somit wieder  $+$ - als auch  $-$ -Ladungen emittiert. Ferner zeigt sich, daß die Ströme bei angelegter negativer Spannung sofort konstant sind, während sie bei  $+$ -Spannung mit der Zeit stark fallen. Die Temperaturen mußten bei diesem Salz stark gesteigert werden, und man kann daher zweifelhaft sein, ob die Ladungen aus dem Salz stammen. Da aber der reine Platindraht bei  $450^\circ$  nie negative Ladungen abgab, so ist zweifellos das Salz wirksam.

Fassen wir das Ergebnis dieses Paragraphen zusammen, so lautet es: *Zahlreiche Halogensalze emittieren bei verhältnismäßig niedriger Temperatur nur  $+$ -Ladungen;  $\text{PbCl}_2$  und  $\text{BaCl}_2$  dagegen geben sowohl  $+$ -, als auch  $-$ -Ladungen ab. Die Ströme ändern sich stark mit der Zeit und zwar nehmen sie entweder ab, oder sie nehmen anfangs kurze Zeit zu, um darauf zu fallen.*

#### § 4. Nitrats.

Tabelle 8.



$p = 5 \text{ mm.}$   $V = + 2 \text{ Volt.}$   $E = 375 \text{ Skt. pro Volt.}$

Z	$t = 379^\circ$	$t = 401^\circ$
	A	A
3	25	249
6	29	245
9	29	250
12	28	245
20	29	250
30	29	250
40	—	249
50	—	248

Es wurden wiederum nur positive Ladungen emittiert. Die Emission ist somit nicht auf die Halogensalze beschränkt. Beim  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  bleiben ausnahmsweise die Ströme konstant. Bei  $\text{NaNO}_3$  ( $408-430^\circ$ ) und  $\text{KNO}_3$  ( $401-440^\circ$ ) fielen die Kurven bzw. stiegen anfangs, um nach kurzer Zeit zu fallen, wie bei dem Halogensalze.

Die Nitrats von Ba, Ca, Cd, Cu und Ni verhalten sich anders.

Tabelle 9.

$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$   
 $p = 3 \text{ mm.}$   $E = 1000 \text{ Skt. pro Volt.}$   
 $V = + 2 \text{ Volt.}$

$t = 380^{\circ}$		$t = 400^{\circ}$		$t = 430^{\circ}$	
Z	A	Z	A	Z	A
0	84	Keine Ausschläge		52	47
2	43			54	19
5	27			56	17
14	9			75	1
16	5			—	—
$V = - 2 \text{ Volt}$					
Keine Ausschläge		30	— 106	58	— 148
		33	— 53	62	— 158
		35	— 43	67	— 146
		38	— 33	69	— 146
		47	— 8	72	— 146
		49	— 7		

Erhitzt man noch höher, so werden wieder stärkere positive Ladungen abgegeben, die aber so schnell fallen, daß man keine Messungen machen kann. Gleichzeitig werden aber die negativen Ströme viel stärker, bis schließlich nur negative Ladungen emittiert werden. Analog verhält sich  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ .

Bei  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{NiNO}_3$  erhält man keine Ströme; diese Salze zersetzen sich vorher und gehen in die Oxyde über. Man kann dann die Temperatur stark steigern, ohne daß Ladungen abgegeben werden.

Die Erscheinungen sind leicht zu erklären. Anfangs werden  $+$ -Ladungen abgegeben, wie bei  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ . Indem aber das Salz sich zersetzt und in das Oxyd übergeht, haben wir zwei Fälle zu unterscheiden. Ist das Oxyd nach Wehnelt<sup>1)</sup> ein wirksames, so werden Elektronen emittiert, wie bei  $\text{CaO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{CdO}$ ; ist dagegen das Oxyd unwirksam, wie  $\text{CuO}$ ,  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  usw. so werden keine Elektronen ausgesandt, ja es wird sogar, da das Oxyd den Draht bedeckt, das Ausenden von Ladungen seitens des Pt-Drahtes verhindert. Ich habe einen mit  $\text{CuO}$  bedeckten Pt-Draht bis zu starker Rotglut erhitzt, ohne daß  $+$ - oder  $-$ -Ladungen abgegeben werden,

1) A. Wehnelt, Ann. d. Phys. 14. S. 429. 1904.

während der reine Platindraht bereits bei 440° emittierte. Hierdurch wird bewiesen, daß das beim ThCl verwandte Verfahren (Vgl. Bedecken des Pt-Drahtes mit CaO) einwandfrei ist.

### § 5. Sulfide.

Die Sulfide lassen sich nur schwer auf den Draht bringen; es glückte mir nur bei PbS. Es wurden bis 450° keine Ladungen abgegeben.

### § 6. Halogensalze des Cd und Zn nach Zusatz von Halogenen.

Zu dem CdJ<sub>2</sub> und ZnJ<sub>2</sub> wurde jetzt Jod hinzugefügt und die Ströme gemessen.

Tabelle 10.



$$p = 4 \text{ mm. } V = + 2 \text{ Volt. } E = 375 \text{ Skt. pro Volt.}$$

ZnJ <sub>2</sub>			ZnJ <sub>2</sub> + Jod	
<i>t</i> = 345°		<i>t</i> = 401°	<i>t</i> = 333°	<i>t</i> = 369°
Z	A	A	A	A
3	20	270	9	276
6	27	294	5	207
9	40	298	4	155
12	34	296	3	139
14	22	290	3	122
18	19	286	—	108
21	18	291	—	97
24	19	300	—	87
30	—	313	—	84
40	—	334	—	73
48	—	373	—	—
51	—	365	—	—
54	—	360	—	—
57	—	359	—	—
60	—	357	—	—

Aus der Tabelle ergibt sich: Jod setzt bei ZnJ<sub>2</sub> die Emissionstemperatur herab. Dasselbe ist bei CdJ<sub>2</sub> der Fall. Da die Emission mit steigender Temperatur enorm zunimmt und der Jodzusatz die Emissionstemperatur um etwa 30° herabgesetzt hat, so folgt, daß Jodzusatz die Emission sehr stark steigert.

Dieselbe Erscheinung tritt auch ein, wenn man zu den Bromsalzen Brom hinzufügt.

Tabelle 11.

 $p = 4 \text{ mm. } V = + 2 \text{ Volt. } E = 385 \text{ Skt. pro Volt.}$ 

$\text{CdBr}_2$			$\text{CdBr}_2 + \text{Br}$	
$t = 380^\circ$		$t = 411^\circ$	$t = 355^\circ$	$t = 384^\circ$
Z	A	A	A	A
3	8	281	15	179
6	17	307	16	200
9	18	344	15	218
12	20	370	15	239
15	20	403	14	251
18	21	425	14	253
21	20	449	—	252
24	20	460	—	250
27	19	465	—	249
30	20	491	—	—
35	—	490	—	—
40	—	486	—	—
45	—	481	—	—

Halogene setzen somit die Emissionstemperatur stark herab oder was dasselbe ist, steigern die Emissionsfähigkeit in hohem Maße.

§ 7. Halogensalze des Zn und Cd nach Zusatz von metallischem Zn bzw. Cd.

Diese Metalle wurden mit dem Salz vermischt, indem das Salz in ein Porzellanschiffchen ausgebreitet und das Ganze in ein evakuiertes Rohr gebracht wurde. In der Nähe des

Tabelle 12.

 $p = 5 \text{ mm. } V = + 2 \text{ Volt. } E = 375 \text{ Skt. pro Volt.}$ 

Draht in das geschmolzene Salz eingetaucht.

$\text{ZnCl}_2$			$\text{ZnCl}_2 + \text{Zn}$	
$t = 202^\circ$		$t = 315^\circ$	$t = 401^\circ$	$t = 423^\circ$
Z	A	A	A	A
3	140	415	37	132
6	42	142	37	150
9	24	66	36	246
12	15	54	34	312
15	11	43	—	350
18	9	45	—	396
21	—	—	—	414
24	—	—	—	427
27	—	—	—	434
30	—	—	—	432
40	—	—	—	427

Schiffchens befand sich etwas metallisches Zn oder Cd. Beim Erwärmen desselben schlug sich der Dampf auf das kalte Salz nieder und bildete ein inniges Gemenge beider. (Vgl. Tab. 12.)

Analog verhalten sich die übrigen Zinkhalogensalze. Aus der Tabelle ergibt sich: *Metallisches Zink setzt die Emission der positiven Ionen stark herab. Es müssen somit nach Zusatz von Zn die Zinkhalogensalze bedeutend höher erhitzt werden, um gleich große Ströme wie bei dem Salz ohne Zusatz zu erzielen. Metallisches Cadmium verhält sich wie Zink, es erübrigt sich, Beobachtungsreihen mitzuteilen.*

### § 8. Nickeldrähte.

Es wurde jetzt der Pt-Draht durch einen gleich langen und dicken Nickeldraht ersetzt. Die Eichung der Temperaturen, Heraufbringen der Salze usw. geschah in der gleichen Weise wie beim Platin.

Tabelle 13.

$\text{CdJ}_2$  auf Ni

$p = 5 \text{ mm.}$   $V = + 2 \text{ Volt.}$   $E = 375 \text{ Skt. pro Volt.}$   
Substanz durch Destillation heraufgebracht.

Z	$t = 401^\circ$	$t = 415^\circ$	$t = 401^\circ$
	A	A	A
3	21	267	134
6	31	272	129
9	68	271	131
12	122	270	133
15	151	266	126
18	169	262	127
21	180	261	123
27	176	259	124
30	177	258	123
40	174	253	123
50	166	252	123
60	152	—	—
70	149	—	—
80	150	—	—
90	149	—	—

Es wurden wiederum nur  $+$ -Ladungen ausgesandt. Daraus, daß man nach Erhitzen auf eine höhere Temperatur ( $415^\circ$ ) wieder am Schluß Zahlen erhält, die mit den ursprünglichen bei  $401^\circ$  übereinstimmen, geht hervor, daß die Substanz sich



nicht wesentlich zersetzt und daß Nickel als Unterlage nicht störend gewirkt hat. Aus der Tab. 13 folgt:

1. Die Kurven für die Emission sind analog gleichgültig ob man Pt oder Ni als Heizdraht anwendet. In beiden Fällen ändern sich die Ströme mit der Zeit in ähnlicher Weise.

2. Vergleicht man Tab. 1 mit 13, so folgt weiter: Auf Nickel ist die Emissionsfähigkeit bedeutend kleiner, als auf Pt; es muß bei Ni bedeutend höher erhitzt werden, als auf Pt, um denselben Strom zu erzielen. Versuche mit anderen Salzen ergaben das gleiche.

Es wurde nun die folgende Beobachtungsreihe angestellt: Von dem Ni-Draht von Tab. 13 wurde die Substanz mit trockenem Fließpapier abgewischt und neue durch Destillation darauf gebracht. Die Beobachtungen gibt die Tab. 14 wieder.

Tabelle 14.

 $\text{CdJ}_2$  $p = 5 \text{ mm. } V = + 2 \text{ Volt.}$ 

Z	$t = 395^\circ$	$t = 427^\circ$
	A	A
3	29	128
6	27	130
9	25	130
12	23	135
15	20	138
18	18	136
21	18	133
24	18	135
27	17	139
30	17	139
40	17	142
45	17	142

Aus diesen und anderen Beobachtungen ergibt sich:

Auf einem frischen Draht ändert sich die Leitfähigkeit sehr stark mit der Zeit; bringt man auf einen schon benutzten Draht neue Substanz und erhitzt wieder, so sind die Ströme fast konstant. Die Ursache für die große Änderung ist somit jedenfalls wenigstens zum Teil in der Unterlage zu suchen. Versuche mit Pt ergaben das gleiche.

#### § 9. Stromstärke und angelegte Spannung.

Es wurden jetzt wechselnde Spannungen an den Heizdraht gelegt.

Tabelle 15.

 $p = 4 \text{ mm. } E = 375 \text{ Skt. pro Volt.}$ 

$t = 394^\circ$		$t = 416^\circ$	
Volt	A	Volt	A
2	4	2	33
4	5	4	38
6	6	6	42
8	7	8	45
10	7	10	46
14	7	14	50
18	7	18	50
24	8	24	50
28	10	28	65
34	12	30	69
—	—	32	70

Tabelle 16.

 $p = 5 \text{ mm. } E = 375 \text{ Skt. pro Volt.}$ 

Volt	$t = 359^\circ$	$t = 415^\circ$
	A	A
2	22	30
4	24	34
8	26	35
14	26	34
18	26	34
26	26	35
44	26	34
84	26	33
142	26	34
184	27	34
264	27	48
304	38	49
344	40	54
424	86	—
464	145	145
504	—	416

Aus diesen Versuchen ergibt sich:

Mit steigender *E.M.K.* wächst die Stromstärke anfangs geradlinig an, darauf folgt Sättigung und schließlich wieder Zunahme der Stromstärke infolge von Stöfionisation. Die Sättigung tritt bei sehr kleiner *E.M.K.* auf, bei  $\text{CdJ}_2$  und den Zinkhalogensalzen bei etwa 4 Volt, ebenso bei  $\text{Cd}(\text{NO}_3)$ . Bei

$\text{CaF}_2$  wurde die Sättigung bei 5 mm Druck und  $401^\circ$  bei 50 Volt und bei  $413^\circ$  bei 64 Volt ermittelt. Bei früheren Messungen (Abh. I, S. 440) fand ich einen ähnlichen Verlauf der Kurve, doch trat die Sättigung erst bei viel höheren E.M.K. auf. Die Verhältnisse lagen bei den früheren Versuchen ganz anders, insofern als der Raum zwischen dem Spannungsdraht und der mit dem Elektrometer verbundenen Sonde mit Salzdämpfen von hoher Temperatur erfüllt war. Es ist möglich, wie ich schon damals annahm, daß sich an die Ionen Moleküle anlagerten, welche die Beweglichkeit stark beeinflussen.

### § 10. Messung der Anfangsenergien.

Es sollte jetzt festgestellt werden, bei welcher E.M.K. die Emission beginnt. Auskunft hierüber erteilt die nachstehende Tabelle; es braucht wohl kaum erwähnt zu werden, daß mit den Messungen erst begonnen wurde, nachdem das Gleichgewicht eingetreten war.

Tabelle 17.

 $\text{CdJ}_2$  in  $\text{N}_2$ 

Volt	$p = 4 \text{ mm}$ $t = 418^\circ$	$p = 4 \text{ mm}$ $t = 435^\circ$	$p = 98 \text{ mm}$ $t = 421^\circ$	$p = 153 \text{ mm}$ $t = 413^\circ$	$p = 750 \text{ mm}$ $t = 419^\circ$
	A	A	A	A	A
-4	0	0	0	0	0
-2	0	0	0	0	0
-1,8	0	0	0	0	0
-1,7	0	0	1	0	0
-1,3	1	0	8	1	0
-1,0	4	3	27	4	1
-0,8	5	5	37	5	2
-0,5	10	10	58	7	3
-0,2	17	17	—	—	4
-0,1	21	18	—	15	5
$\pm 0,00$	25	19	102	18	7
+0,1	31	28	—	20	8
+0,7	50	50	173	37	11
+1,0	61	50	217	48	16
+2,0	88	90	345	90	29
+4,0	121	130	518	169	54
+6,0	155	150	695	251	93

Da ein Ausschlag von 1 Skt. unsicher ist, so folgt aus der Tabelle: Die ersten Ladungen werden bei einer Spannung von

24\*

ungefähr  $-1$  Volt ausgesandt. Bei  $\text{ZnBr}_2$  ( $t = 418^\circ$ ) und  $\text{CaF}_2$  ( $t = 435^\circ$ ) wurden Zahlen erhalten, die mit diesen übereinstimmten. Stets begann die Emission bei etwa  $-1$  Volt. Die Anfangsenergie hängt aber sicherlich von der Temperatur ab. Als ich z. B. bei  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  die Temperatur stark steigerte, erhielt ich auch bei  $-2$  Volt große positive Ausschläge, die aber schnell infolge des Übergangs in  $\text{CaO}$  bzw.  $\text{BaO}$  in negative übergingen. Es ist aber möglich, daß infolge der chemischen Umlagerung hier die Verhältnisse verwickelter sind; es kann auch hier die Temperatur besonders hoch gewesen sein infolge von Wärmeaustritt bei der Zersetzung.

#### § 11. Einfluß der Temperatur.

Es ist mir nicht gelungen, einwandsfreie Messungen über die Beziehung zwischen Stromstärke und Temperatur zu machen. Erhitzt man das Salz, so dauert es geraume Zeit bis sich das Gleichgewicht einstellt; in dieser Zeit verdampft schon etwas. Steigert man jetzt die Temperatur, so nehmen die Stromstärken stark zu, aber infolge der Verdampfung der Substanz ist die Menge eine andere geworden. Bringt man neue Substanz auf den Draht, so erhält man nicht wieder die ursprünglichen Werte. Ich verweise daher auf die mit der früheren Versuchsanordnung erhaltenen Zahlen und die dort gegebene Kurve (Abh. I, S. 438). Auch aus meinen neuen Beobachtungen ging hervor: *Mit Zunahme der Temperatur nimmt die Emission anfangs langsam, nachher außerordentlich schnell zu.*

#### § 12. Bestimmung von $e/m$ .

Diese Messungen sind von Hrn. Volmer ausgeführt. Eine Beschreibung der Versuchsanordnung und ein kurzer Auszug aus den Messungen sind bereits erschienen.<sup>1)</sup> Es genügt daher, wenn wir hier kurz die Meßmethode skizzieren und die Resultate angeben. Es wurde ein Strahl erzeugt, indem das Salz in dem unteren Teil eines Glasrohrs erhitzt wurde. Durch eine angelegte Spannung von  $2-8$  Volt wurden dann die Ladungen zu einer gegenüberstehenden Sonde getrieben, wo sie mit Hilfe eines Elektrometers gemessen wurden. Indem

1) E. Volmer, Zeitschr. f. Phys. 26. S. 285. 1924.

man dann rechtwinklig zu dem Strahl ein Magnetfeld wirken ließ, wurde er abgebogen und fiel auf eine seitlich angebrachte Sonde. Aus der Spannung und der Ablenkung im Magnetfeld konnte dann in bekannter Weise  $e/m$  und das Verhältnis der Masse  $m_x$  des transportierten Ions zu der des H-Ions  $m_H$  bestimmt werden. Sämtliche Versuche wurden im Hochvakuum ausgeführt.

Tabelle 18.

Substanz	Spannung	$e/m$		Berechnet
CdJ <sub>2</sub> . . .	+ 2 Volt	176,3	$m_{Ca}/m_H = 54$	56,2
CdJ <sub>2</sub> . . .	+ 2 „	176,0	„ = 54	
CdJ <sub>2</sub> . . .	+ 4 „	165,7	„ = 57,3	
CdJ <sub>2</sub> . . .	+ 8 „	162,4	„ = 58,4	
CdCl <sub>2</sub> . . .	+ 2 „	165,6	„ = 57,3	56,2
CuJ <sub>2</sub> . . .	+ 2 „	305	$m_{Ca}/m_H = 31,1$	31,8
CuJ <sub>2</sub> . . .	+ 8 „	291	„ = 32,7	
ZnCl <sub>2</sub> . . .	+ 2 „	293	$m_{Zn}/m_H = 32,4$	32,7
PbBr <sub>2</sub> . . .	+ 2 „	87,6	$m_{Pb}/m_H = 108,4$	103,6
CaFl <sub>2</sub> . . .	+ 2 „	463,6	$m_{Ca}/m_H = 20,5$	20,0

Wie zu erwarten, haben wir es hier mit leicht ablenkbaren Atomstrahlen zu tun. Von den Salzen werden Metallionen ausgesandt, die je nach ihrer Wertigkeit ein bzw. zwei Elementarladungen mit sich führen.

Unerwartet war das Resultat mit Jodkupfer. Das Präparat war von mir hergestellt worden durch Füllen von Kupfersulfat mit Jodkalium und Auswaschen mit Wasser. Nach den Lehrbüchern der Chemie entsteht hierbei Kupferjodür CuJ, das überschüssiges Jod enthält. Nach Abegg<sup>1)</sup> zerfällt CuJ<sub>2</sub>, wenn auch nicht vollständig bei 100°. Demgemäß erwartete ich, daß selbst wenn beim Füllen etwas CuJ<sub>2</sub> entstehen sollte, dies beim Erhitzen in CuJ übergehen würde, das für  $m_{Ca}/m_H$  den Wert 63,6 liefern mußte. Die beiden Versuche ergaben aber übereinstimmend den halben Wert, ein Beweis, daß zweiwertige Cu-Ionen abgeschleudert werden. Hierauf werde ich später zurückkommen (vgl. § 17).

### § 13. Zunahme der Leitfähigkeit der festen Salze beim Behandeln mit Jod.

Eine dünne Schicht von Silberjodid wurde auf Glimmer gebracht und die Leitfähigkeit bestimmt. Wurde nun etwas

1) E. Abegg, Zeitschr. f. Elektrochemie 9. S. 572. 1903.

Joddampf auf das  $\text{AgJ}$  geleitet, so nahm die Leitfähigkeit zu; nach Entfernen des festen Jods wurde der Widerstand allmählich wieder größer infolge des Entweichens des Jods. Die Änderung der Leitfähigkeit ist nicht groß, ließ sich aber sicher konstatieren. Ähnliche Versuche sind bereits von Baedeker<sup>1)</sup> ausgeführt, er fand ebenfalls eine Leitfähigkeitszunahme bei Gegenwart von  $\text{Jod}$ . Von ganz anderer Größenordnung ist die Änderung der Leitfähigkeit bei  $\text{CuJ}$ , wie ebenfalls Baedeker gefunden hat, ein Beweis, daß bei diesem Stoff noch eine andere Reaktion vor sich gehen muß. Hierauf werde ich in § 17 zurückkommen.

### Theoretischer Teil.

Im vorhergehenden ist eine große Anzahl von Einzeltatsachen beschrieben worden, jetzt gilt es diese zusammenzufassen und zu erklären.

**§ 14. Erklärung der Tatsache, daß gewisse Stoffe nur  $+$ -Ionen, andere  $+$ - und  $-$ -Ionen und schließlich wieder andere nur Elektronen aussenden.**

Wie im Vorhergehenden gezeigt, senden die meisten untersuchten Salze nur  $+$ -Ionen aus, einzelne wie  $\text{PbCl}_2$  und  $\text{BaCl}_2$  emittieren positive und negative Ionen, andere wie  $\text{CaO}$  und  $\text{BaO}$  geben nur Elektronen ab. Daraus, daß  $+$ - bzw.  $+$ - und  $-$ -Ionen ausgesandt werden, selbst bei der Spannung 0, geht hervor, daß diese Ionen bei diesen Temperaturen in dem Salz enthalten sein müssen. Ist dies aber der Fall, so muß die Leitung eine elektrolytische sein, und wir kommen so zu einem einfachen Kriterium, ob elektrolytische Leitfähigkeit vorliegt:

*Satz I. Diejenigen einheitlichen festen oder flüssigen Stoffe, welche bei einer bestimmten Temperatur  $+$ - oder  $-$ -Ionen, oder beide direkt aussenden, leiten bei dieser Temperatur elektrolytisch.*

Selbstverständlich müssen die Stoffe einheitlich sein und dürfen keine Verunreinigungen enthalten. Platin sendet z. B. bei Rotglut  $+$ -Ionen aus, aber diese verschwinden beim anhaltenden Glühen und rühren daher sicher von anhaftenden Salzen her. Die Ionen müssen auch *direkt* aus dem Salz

1) E. Baedeker, Ann. d. Phys. 29. S. 573. 1909.

stammen; wenn z. B. ein Stoff Elektronen abgibt und diese sich darauf an die umgebenden Moleküle (Luft, Wasserdampf usw.) anlagern, so entstehen ebenfalls Ionen, aber dieser Vorgang hat mit dem hier beobachteten nichts zu tun. Die Temperatur muß natürlich auch berücksichtigt werden, denn ein Stoff kann bei hohen Temperaturen elektrolytisch und bei tiefen metallisch leiten.

Den oben aufgestellten Satz I möchte ich durch Beispiele erläutern und zeigen, daß er durch das experimentelle Material bestätigt wird. Wie Tubandt<sup>1)</sup> und seine Schüler bewiesen, leiten die Silber-, Thallium- und Bleihalogensalze elektrolytisch bei höheren Temperaturen; dasselbe hat auch Haber<sup>2)</sup> für  $\text{BaCl}_2$  nachgewiesen, für welches weit unter seinem Schmelzpunkt das Faradaysche Gesetz gilt. Wie oben nachgewiesen, senden diese Stoffe  $+$ - bzw.  $+$ - und  $-$ -Ionen aus.

Es ergibt sich weiter:

*Satz II: Diejenigen einheitlichen festen (oder flüssigen<sup>3)</sup>) Stoffe, welche bei einer bestimmten Temperatur Elektronen aussenden, leiten bei diesen Temperaturen metallisch.*

Beispiele hierfür haben wir in den hoch erhitzten Metallen und in den nach Wehnelt wirksamen Oxyden, wie  $\text{BaO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{CdO}$  usw.

Bekanntlich ist es in sehr vielen Fällen schwierig zu entscheiden, ob ein Stoff metallisch oder elektrolytisch leitet, weil sich bei der Elektrolyse in überraschend kurzer Zeit eine metallische Brücke bildet, die eine metallische Leitfähigkeit vortäuscht. Mit Hilfe der Sätze I und II ist es jetzt vielfach leicht eine Entscheidung zu fällen. Danach leiten alle oben untersuchten Salze elektrolytisch. Das neue Verfahren ist nicht nur viel einfacher und schneller durchzuführen als die Elektrolyse, sondern man kann auch tiefer mit der Temperatur herabgehen. So hat Haber<sup>4)</sup> die Gültigkeit des Faraday-

1) E. Tubandt und E. Lorenz, Zeitschr. f. phys. Chem. **87**, S. 522. 1914; Tubandt u. Eggert, Zeitschr. f. anorg. Chem. **115**, S. 105. 1921; Zeitschr. f. Elektrochemie **26**, S. 358. 1920; **29**, S. 313. 1923.

2) E. Haber u. E. Tollozko, Zeitschr. f. anorg. Chem. **41**, S. 424. 1924.

3) Soviel mir bekannt, sind Flüssigkeiten z. B. geschmolzene Metalle bei hohen Temperaturen noch nicht darauf hin untersucht worden, ob sie Elektronen aussenden.

4) E. Haber, Ann. d. Phys. **26**, S. 928. 1908.

schen Gesetzes bei  $\text{BaCl}_2$  bei  $500^\circ$  nachweisen können (ungefähr  $400^\circ$  unter dem Schmelzpunkt). Ich kann jetzt den Nachweis, daß elektrolytische Leitung vorliegt, bei noch bedeutend tieferen Temperaturen führen;  $\text{BaCl}_2$  leitet elektrolytisch jedenfalls bei  $400^\circ$ .

Wie im experimentellen Teil nachgewiesen, senden die meisten Salze nur  $+$ -Ionen aus,  $\text{PbCl}_2$  und  $\text{BaCl}_2$  dagegen positive und negative. Es erhebt sich die Frage, ob diese Erscheinung mit einer anderen in Zusammenhang steht. Hierüber gibt Auskunft:

*Satz III. Diejenigen Salze, bei denen nur die  $+$ -Ionen bzw. nur die  $-$ -Ionen wandern, senden ausschließlich bei dieser Temperatur  $+$ - bzw.  $-$ -Ionen aus. Überwiegt bei der Elektrolyse die Wanderungsgeschwindigkeit des einen Ions, so werden überwiegend die schneller wandernden Ionen bei dieser Temperatur emittiert.*

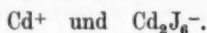
Dieser Satz läßt sich an dem experimentellen Material leicht beweisen. Wie Tubandt<sup>1)</sup> bewiesen, wandert bei der Elektrolyse von  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgJ}$ ,  $\text{ThCl}$ ,  $\text{ThBr}$ ,  $\text{ThJ}$ ,  $\text{PbBr}_2$  und  $\text{PbJ}_2$  ausschließlich das  $+$ -Ion, nach § 3 emittieren diese Salze nur Metall-, also  $+$ -Ionen. Nach Tubandt wandert beim  $\text{PbCl}_2$  ausschließlich das  $\text{Cl}$ -Ion, also das  $-$ -Ion; nach Tab. 6 werden in weit überwiegendem Maße  $-$ -Ionen ausgesandt. Ich halte es für sicher, daß beim  $\text{PbCl}_2$  auch das  $\text{Pb}$ -Ion wandert, aber seine Wanderungsgeschwindigkeit ist so viel kleiner als die des  $\text{Cl}$ -Ions, daß dies bei dem nicht sehr empfindlichen Verfahren von Tubandt nicht bestimmt werden konnte. Zu beachten ist ferner, daß Tubandt höhere Temperaturen als ich angewandt hat, da ist es wohl möglich, daß die Wanderungsgeschwindigkeit des  $\text{Cl}$ -Ions stärker zugenommen hat, als die des  $+$ -Ions. Auch aus der Tab. 6, die sich allerdings nur auf eine Temperaturerhöhung von  $10^\circ$  erstreckt, geht hervor, daß die Emission der  $-$ -Ionen, stärker zunimmt, als die der  $+$ .

Es erhebt sich jetzt die Frage, warum wandern in den meisten Fällen nur die  $+$ -Ionen und warum werden dann ausschließlich die  $+$ -Ionen emittiert. Um dies zu erklären, gehen wir am besten von einem besonderen Fall aus, nämlich

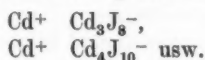
1) E. Tubandt, a. a. O.



vom  $\text{CdJ}_2$ , da dieses Salz sich nicht zersetzt, und hier die Verhältnisse in wäßriger Lösung bei der Elektrolyse von Hittorf<sup>1)</sup> völlig klargelegt worden sind. Bekanntlich enthalten die verdünnten wäßrigen Lösungen dieses Salzes Molekeln von der Zusammensetzung  $\text{Cd}_3\text{J}_6$ , die sich nach dem Schema spalten:



In konzentrierten Lösungen haben wir noch größere Aggregate, wie  $\text{Cd}_4\text{J}_8$ ,  $\text{Cd}_5\text{J}_{10}$  usw., die sich spalten in



Von diesen beiden Ionen wandert bei der Elektrolyse fast nur das leichter bewegliche Ion  $\text{Cd}^+$ , das andere steht beinahe still. Wir haben hier einen ähnlichen Vorgang, wie bei der Elektrolyse der festen Salze. Ist nun trotz der großen dissoziierenden Kraft des Wassers die Tendenz zur Komplexbildung beim  $\text{CdJ}_2$  in wäßriger Lösung so groß, daß sich Molekularaggregate bilden, so muß dies erst recht im geschmolzenen Zustand der Fall sein, und wir haben also im geschmolzenen Zustand Aggregate  $(\text{CdJ}_2)_n$ , die zerfallen in  $\text{Cd}^+$  und  $\text{Cd}_{n-1}\text{J}_{2n}^-$ , von denen fast ausschließlich das Cd-Ion wegen seiner viel größeren Beweglichkeit wandern wird. Das geschmolzene Salz verhält sich aber in bezug auf Aussendung von Ionen, wie das feste Salz bei hohen Temperaturen (Abh. IV, § 11). Also haben wir in dem erhitzten, festen Salz Molekularaggregate, die genau nach demselben Schema wie in Lösung zerfallen, d. h. es entsteht ein leichtes Cd-Ion, das wegen seiner großen Beweglichkeit auch leicht emittiert werden kann, und das schwer bewegliche negative  $\text{Cd}_{n-1}\text{J}_{2n}$ -Ion, das überhaupt nicht, oder in verschwindender Menge ausgesandt wird.

Bei den Zn- und Bariumsalzen sind in wäßriger Lösung ebenfalls Aggregate nachgewiesen worden, z. B.  $\text{Ba}_2\text{Cl}_4$ , das in Ba und  $\text{BaCl}_4$  dissoziiert, also müssen hier die Verhältnisse analog liegen wie bei den Cd-Salzen. Der Schluß, daß bei allen von uns untersuchten Salzen, welche nur  $+$ -Ionen aussenden, sich Molekularaggregate bilden, liegt auf der Hand.

1) E. Hittorf, Pogg. Ann. 106. S. 525. 1859; vgl. auch O. Grotrian, Wied. Ann. 18. S. 177. 1883; F. Wershoven, Zeitschr. f. phys. Chem. 5. S. 481. 1890.

Bei  $\text{PbCl}_2$  werden in überwiegendem Maße Chlorionen ausgesandt. Hier muß also die Dissoziation anders verlaufen. Vielleicht zerfällt es in  $\text{Pb}^+$  und  $\text{Cl}^-$ , von denen das erstere wegen seiner größeren Masse eine kleinere Beweglichkeit besitzt. Möglich ist, daß auch hier Aggregate  $(\text{PbCl}_2)_n$  sich bilden, die in  $\text{Pb}_n\text{Cl}_{2n-1}$  und  $\text{Cl}$  zerfallen. Welche von diesen beiden Annahmen die richtige ist, läßt sich vorläufig nicht entscheiden, doch ist die erstere die einfachere.

Meine Auffassung hat Berührungspunkte mit der von Tubandt, der ebenfalls dem einen Ion eine bevorzugte Stellung einräumt, ohne einen Grund hierfür anzugeben. Es erhebt sich aber die Frage, ob meine Vorstellung nicht zu Fall gebracht wird durch denselben Einwand, welchen M. Le Blanc und Kröger gegen die Tubandtsche<sup>1)</sup> Auffassung erhoben haben: die Annahme, die dem einen Ion eine bevorzugte Stellung einräumt, findet keine Stütze durch die röntgenographischen Aufnahmen. Aber letztere sind stets bei niederen Temperaturen ausgeführt worden, bei denen die Salze nicht leiten und keine Ionen emittieren. Ich bin fest überzeugt, daß bei höheren Temperaturen weit unter dem Schmelzpunkt Röntgenaufnahmen einen Zerfall anzeigen würden. Ich kann die betreffenden Versuche nicht machen, da mir keine Röntgenapparatur zur Verfügung steht. Bei niederen Temperaturen haben wir ein festes Kristallgitter; der ganze Kristall bildet ein Molekül. Bei hohen Temperaturen zerfällt der Kristall in Molekularaggregate, die eventuell in Ionen dissoziieren. Je höher die Temperatur ist, um so stärker ist der Zerfall, und indem sich aus jedem Molekularaggregat zwei Ionen bilden, nimmt die Leitfähigkeit und Emissionsfähigkeit stark zu. Tatsächlich ist der Temperatureinfluß auf die Ausendung von Ionen ein außerordentlich großer (§ 11).

Damit also Ionen emittiert werden, muß das Kristallgitter sich lockern oder zu zerfallen beginnen. Es werden also diejenigen Salze, welche einen niedrigen Schmelzpunkt besitzen, besonders leicht Ionen emittieren. Das wird durch das experimentelle Material bestätigt;  $\text{CdCl}_2$  z. B. sendet bereits unter  $200^\circ$  Ionen aus (Abh. I, S. 416),  $\text{NaCl}$  dagegen bis  $450^\circ$  nicht. Man versteht auch jetzt, weswegen bei der unipolaren

1) M. Le Blanc u. M. Kröger, Zeitschr. f. Elektrochemie 30. S. 253. 1924.

Leitung in Salzen die Reibung eine so untergeordnete Rolle spielt, wie Tubandt gefunden hat. Die großen negativen Aggregate liegen fest und durch die Zwischenräume zwischen ihnen bewegen sich die  $+$ -Ionen, während in wäßriger Lösung die kleinen, leicht beweglichen Wassermoleküle infolge ihrer thermischen Bewegungen fortdauernd gegen die wandernden Ionen stoßen und so die Bewegung hindern.

Es wurde eben auseinandergesetzt, daß nur dann Ionen emittiert werden, wenn das Kristallgitter sich gelockert hat. Allein genügt diese Bedingung nicht, es muß natürlich das Salz außerdem noch dissoziiert sein.  $\text{SnCl}_4$  ist bei gewöhnlicher Temperatur eine Flüssigkeit, das Kristallgitter ist also zerstört; aber es ist ein Isolator und demgemäß sendet es keine Ionen aus (Abh. I, S. 404).

Die oben entwickelte Vorstellung, daß die unipolare Leitung dadurch zustande kommt, daß die beiden Ionen eine sehr verschiedene Wanderungsgeschwindigkeit besitzen, läßt sich umgekehrt verwerten, um Schlüsse über die Größe der Ionen zu ziehen. Danach sind im Glas nicht die Ionen Na und  $\text{SiO}_3$ , sondern das Glas zerfällt beim Erhitzen in Aggregate  $(\text{Na}_2\text{SiO}_3)_n$ , die in die Ionen Na und  $(\text{Na}_{2n-1}\text{Si}_n\text{O}_{3n})$  dissoziieren.

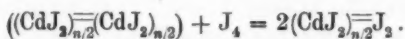
Das Hauptergebnis dieses Paragraphen ist der Nachweis, daß ein vollkommener Parallelismus besteht zwischen den Erscheinungen, welche bei der Elektrolyse auftreten und der Emissionsfähigkeit für Ionen.

#### § 15. Erklärung des Einflusses der Zusätze.

Wie in § 6 u. 7 bewiesen, steigern Jod und Brom die Emissionsfähigkeit, Zink und Cadmium setzen sie herab. Auf Grund der oben entwickelten Vorstellung ist es nicht schwer diese Tatsache zu erklären.  $\text{CdJ}_2$  löst in wäßriger Lösung oder geschmolzen Jod (Abh. IV, S. 589). Bringt man in die wäßrige Lösung oder in das geschmolzene  $\text{CdJ}_2$  Jod, so bildet sich ein komplexes Salz, in analoger Weise, wie sich z. B. aus  $\text{KJ} + \text{J}_2$  das komplexe Salz  $\text{KJ}_3$  bildet. Dieses zerfällt wie Le Blanc und Noyes<sup>1)</sup> bewiesen haben, in die Ionen K und  $\text{J}_3$  — nach Zusatz von Jod nimmt die Leitfähigkeit von verdünnten KJ-Lösungen ab wegen der Bildung des schwerer

1) M. Le Blanc u. Noyes, Zeitschr. f. phys. Chem. 6. S. 401. 1890.

beweglichen  $J_3$ -Ions. Im festen Cadmiumjodid ist das negative Ion unbeweglich; Jodzusatz kann wie bei KJ die Beweglichkeit nur vermindern. Daß es sie nicht vergrößert, geht auch daraus hervor, daß nach Jodzusatz die Salze keine negativen Ionen aussenden. Somit kann die größere Emissionsfähigkeit nach Jodzusatz nur daher rühren, daß mehr Ionen entstehen. Wir haben im festen Cadmiumjodid bei hohen Temperaturen Aggregate  $(CdJ_2)_n$ . Die Komplexvalenzen halten die Gebilde zusammen. Fügt man nun einen Stoff hinzu, der Komplexe mit dem  $(CdJ_2)_n$  zu bilden vermag, wie Jod, so werden die Komplexvalenzen des Salzes sich nicht mehr gegenseitig sättigen, sondern sich an dem Jod betätigen. Es zerfällt somit das Komplex durch Aufnahme von Jod nach dem Schema



Indem jedes einzelne Aggregat  $(CdJ_2)_{n/2}J_2$  in  $Cd^+$  und den negativ geladenen Rest zerfällt, entstehen doppelt so viel Ionen, damit nimmt die Leitfähigkeit zu (§ 19) und ebenso die Emissionsfähigkeit (§ 6).

Indem das Cd-Ion entweicht, muß bei der fraktionierten Destillation das Destillat reicher an Cd und der zurückgebliebene Rest reicher an Jod werden, was tatsächlich der Fall ist (Abh. IV, § 16). Indem das Ion  $(CdJ_2)_{n/2}J_2$  sich zersetzt, wenn auch nur spurenweise, wird Jod frei, das die Emissionsfähigkeit steigert. Fügen wir dagegen metallisches Cd oder Zn zu dem Salz, so wird das freie Jod sofort gebunden und die Emissionsfähigkeit nimmt ab, wie es die Versuche zeigen (§ 7).

#### § 16. Erklärung der zeitlichen Änderung der Emission von Ionen.

Wie die Versuche zeigen, nehmen die Ströme im allgemeinen anfangs zu, erreichen ein Maximum, um darauf zu fallen. Die Zunahme erklärt sich einfach nach dem vorigen Paragraphen dadurch, daß sich bei der Emission von  $+$ -Ionen Jod, Brom usw. bilden, die das große Komplexmolekül sprengen und dadurch mehr Ionen frei setzen. Es fragt sich nun, wie ist der zeitliche Abfall zu erklären? Es ist bekannt, daß Br, J usw. auf Platin vergiftend wirken, und man könnte daher die zeitliche Abnahme auf den vergifteten Katalysator zurückführen. Aber hiermit ist nicht viel gewonnen, da das

Wesen der Katalyse noch nicht aufgeklärt ist. Ich habe mir die folgende Vorstellung gebildet, die zwar hypothetisch ist, aber alle Erscheinungen zusammenfaßt. Bei der Emission entweichen die  $+$ -Ionen, die  $-$ -Ionen geben ihre Elektrizität an den Platinneizdraht ab. Hierbei bildet sich eine schlecht leitende Verbindung des Platins, etwa  $\text{PtJ}_2$  oder  $\text{PtJ}_4$ <sup>1)</sup> oder eine schlecht leitende Adsorptionsschicht etwa von Jod. Die  $-$ -Ionen können ihre Elektrizität jetzt nur langsam abgeben, sie halten daher die  $+$ -Ionen zurück, die infolgedessen nicht oder nur schwer entweichen können, d. h. die Emissionsfähigkeit nimmt ab. Je länger der Versuch dauert, um so dicker wird die schlecht leitende Schicht und um so mehr muß infolgedessen die Emissionsfähigkeit abnehmen. Daß eine solche Adsorptionsschicht trotz der hohen Temperatur so fest haftet, ist nicht verwunderlich, gibt doch z. B. Kohle die letzten Gasreste erst bei  $1000^\circ$  ab. Daß tatsächlich das Platin im Lauf der Zeit sich verändert, haben mir alle Versuche gezeigt; es wird im Lauf der Zeit brüchig oder brennt leicht durch. Ist die eben gegebene Erklärung richtig, so muß ein unedles Metall, weil sich diese adhätierende Verbindung leichter bildet als bei Pt, die Emissionsfähigkeit stärker herabsetzen. Dies zeigen auch tatsächlich die Versuche (§ 8). Ferner muß, wenn nach anhaltendem Erhitzen die Ströme konstant geworden sind, nach Heraufbringen von neuer Substanz auf den Heizdraht sich sehr schnell ein Gleichgewicht ausbilden, was die Versuche auch zeigen (§ 8).

#### § 17. Die Versuche mit $\text{CuJ}$ .

Noch nicht ganz geklärt sind die Verhältnisse bei  $\text{CuJ}$ . Die Versuche über  $e/m$  haben gezeigt, daß zweiwertige Cu-Ionen emittiert werden, es muß somit bei höherer Temperatur das Kupferjodür, wenn auch nur spurenweise in Kupferjodid übergehen. Hierfür scheinen auch manche Beobachtungen von Baedeker zu sprechen. Er findet, daß, wenn man Jod zu  $\text{CuJ}$ , das ein Isolator ist, zufügt, daß dann die Leitfähigkeit stark zunimmt. Er meint, daß hierbei metallische Leitfähigkeit auftritt. Dies ist sehr unwahrscheinlich, 1. weil die

1) E. Steubing, Ann. d. Phys. 64. S. 673. 1921; Zeitschr. f. Phys. 1. S. 426. 1920 findet, daß sich in Entladungsröhren  $\text{PtJ}_2$  bildet. Vgl. auch Milbauer, Zeitschr. f. phys. Chem. 77. S. 381. 1911, Erklärung der Katalyse durch Bildung von  $\text{PtO}_2$ .

Leitfähigkeitszunahme auch auftritt bei  $\text{AgJ}$ , das unzweifelhaft elektrolytisch leitet (§ 13) und 2. die Emissionsfähigkeit nach  $\text{Br-}$  oder  $\text{J-Zusatz}$  auch bei den  $\text{Zn-}$  und  $\text{Cd-Halogensalzen}$  stark wächst, wo zweifellos elektrolytische Leitfähigkeit vorliegt. Man kann die von Baedeker gefundenen Tatsachen auch anders erklären und dadurch gleichzeitig eine Erklärung für meine Beobachtungen gewinnen. Aus  $\text{CuJ}$  bildet sich durch Jodzusatz  $\text{CuJ}_2$ ; dieses zerfällt zum Teil und zeigt dabei einen ganz bestimmten Dampfdruck, wie z. B.  $\text{CaCO}_3$  sich in  $\text{CaO} + \text{CO}_2$  dissoziiert und dabei konstante Dampftensionen gibt. Die Menge des  $\text{CuJ}_2$  hängt von dem Partialdruck des Jods ab. Da  $\text{CuJ}$  ein Isolator ist,  $\text{CuJ}_2$  dagegen leitet, so wird das Präparat um so besser leiten, je mehr Jod zugegen ist. Da  $\text{CuJ}$  isoliert,  $\text{CuJ}_2$  dagegen elektrolytisch leitet, müssen zweiwertige Ionen bei der Emission auftreten, wie die Versuche über  $e/m$  das dargetan haben.

Meine Erklärung beruht darauf, daß  $\text{CuJ}_2$  entsteht und dieses elektrolytisch leitet, während Baedeker von seinen Präparaten behauptet, daß sie metallisch leiten. Nun hat er aber nachgewiesen, daß sie geschmolzen elektrolytisch leiten, und es ist sehr unwahrscheinlich, daß sie beim Erstarren sich in einen metallischen Leiter umwandeln. Baedeker scheint seine diesbezüglichen Versuche nicht für einwandsfrei angesehen zu haben; denn um noch ein sicheres Kennzeichen für die metallische Leitfähigkeit zu haben, bestimmt er bei seinen Präparaten den Halleffekt, der bisher bei Elektrolyten nicht gefunden ist. Diese Versuche von Baedeker sind aber keineswegs entscheidend. Die Tatsache, daß man bei flüssigen Elektrolyten keinen Halleffekt gefunden hat, rührt daher, daß beide Ionen nicht allzu verschiedene Beweglichkeiten haben; bei den festen Elektrolyten, wo, wie oben gezeigt, die Beweglichkeiten der beiden Ionen sehr verschieden sind, ist im Gegenteil ein Halleffekt zu erwarten. Die Erscheinung wird augenblicklich in meinem Laboratorium untersucht und sind noch mehrere Arbeiten im Gange, um die Verhältnisse bei den Kupferjodverbindungen aufzuklären.

#### Ergebnisse.

##### Experimenteller Teil.

1. Die Halogensalze des  $\text{Cd}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Th}$ , ferner  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{J}$ ,  $\text{NH}_4\text{Br}$ ,  $\text{PbJ}_2$ ,  $\text{PbBr}_2$ ,

$\text{PbCrO}_4$ ,  $\text{CuJ}_2$  senden bei verhältnismäßig niedriger Temperatur positive Ionen aus.

2.  $\text{PbCl}_2$  und  $\text{BaCl}_2$  emittieren  $+$ - und  $-$ -Ionen.

3.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  senden ebenfalls nur  $+$ -Ionen aus. Indem sich  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  zersetzen und in die Oxyde übergehen, geben sie Elektronen ab (Wehnelt-effekt),  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  gaben keine Ströme, da sie sich sehr leicht zersetzen und die Oxyde nach Wehnelt unwirksam sind.

4. Zusatz der Halogene zu  $\text{CdJ}_2$ ,  $\text{CdBr}_2$ ,  $\text{ZnJ}_2$ ,  $\text{ZnBr}_2$  steigert die Emissionsfähigkeit.

5. Metallisches Zink und Cadmium setzen sie herab.

6. Sind die Salze auf Nickeldrähte niedergeschlagen, so ist die Emissionsfähigkeit bedeutend kleiner als auf Platin.

7. Die Ströme ändern sich bei Benutzung sowohl von Platin- als auch von Nickelunterlagen stark mit der Zeit; im allgemeinen nehmen sie anfangs mit der Zeit zu, erreichen ein Maximum und fallen dann anfangs schnell und nachher langsam.

8. Mit Zunahme der E.M.K. wächst die Stromstärke anfangs geradlinig, darauf folgt Sättigung und schließlich wieder Zunahme der Stromstärke infolge von Stoßionisation. Die Sättigung tritt bei kleinen E.M.K. auf, z. B. bei  $\text{CdJ}_2$  bei 4 Volt.

9. Die Aussendung der Ionen beginnt bei ungefähr  $-1$  Volt.

10. Aus  $e/m$ -Messungen geht hervor, daß die Salze positiv geladene Metallatome aussenden.

11. Die Leitfähigkeit des festen  $\text{AgJ}$  nimmt zu, wenn Jod hinzugebracht wird.

#### Theoretischer Teil.

12. Es werden folgende drei Sätze bewiesen:

Satz I. Diejenigen einheitlichen festen oder flüssigen Stoffe, welche bei einer bestimmten Temperatur  $+$ - oder  $-$ -Ionen, oder beide direkt aussenden, leiten bei dieser Temperatur elektrolytisch.

Satz II. Diejenigen einheitlich festen oder flüssigen Körper, welche bei einer bestimmten Temperatur Elektronen aussenden, leiten bei dieser Temperatur metallisch.

Satz III. Diejenigen Salze, bei denen nur die  $+$ -Ionen, bzw. nur die  $-$ -Ionen wandern, senden ausschließlich bei dieser Temperatur  $+$ - bzw.  $-$ -Ionen aus. Überwiegt bei der Elektrolyse die Wanderungsgeschwindigkeit des einen Ions, so werden überwiegend die schneller wandernden Ionen bei dieser Temperatur emittiert. Es besteht somit ein vollkommener Parallelismus zwischen den Erscheinungen, welche bei der Elektrolyse auftreten und der Emissionsfähigkeit für Ionen.

13. Die Tatsache, daß meistens nur  $+$ -Ionen ausgesandt werden und diese allein wandern, wird auf die größere Beweglichkeit des  $+$ -Ions zurückgeführt. Im festen Salz bilden sich Komplexe, z. B.  $\text{Cd}_n\text{J}_{2n}$ , die in  $\text{Cd}^+$  und in  $\text{Cd}_{n-1}\text{J}_{2n}^-$  zerfallen.

14. Jod und Brom, welche Komplexsalze bilden, sprengen die großen Aggregate  $\text{Cd}_n\text{J}_{2n}$ , infolgedessen nimmt die Zahl der Ionen zu.

15. Die zeitliche Änderung der Ströme wird darauf zurückgeführt, daß 1. Jod, Brom usw. die Emissionsfähigkeit steigern; indem sich aber mit der Zeit eine schlecht leitende Schicht auf dem Heizdraht bildet, können die negativen Ionen ihre Elektrizität nur schwer abgeben, infolgedessen nimmt die Stromstärke ab.

Die vorstehende Untersuchung wurde mit Unterstützung der Helmholtz-Gesellschaft durchgeführt. Für die Bewilligung von Mitteln spreche ich ihr meinen herzlichsten Dank aus.

Münster i. W., Physikalisches Institut, 6. Juli 1924.

(Eingegangen 10. Juli 1924.)



## 2. Über Phosphoreszenzerregung durch Hochfrequenzstrahlen; von E. Rupp.

(Aus dem Radiologischen Institut der Universität Heidelberg.)

Ausgehend von Hrn. Lenards lichtelektrischer Theorie der Phosphoreszenz konnte bei Erregung der Phosphore mit Licht und mit Kathodenstrahlen eine mit der Lichtemission eng verbundene *Leitfähigkeitsänderung als Folge inneren lichtelektrischen Effekts*<sup>1)</sup> nachgewiesen werden. So fanden die Hrn. Gudden und Pohl<sup>2)</sup> bei Erregung mit Licht ein Parallelgehen der spektralen Verteilung von Leitfähigkeitsänderung und Erregung der Lichtemission der Phosphore und so ergab sich bei Hitzeaustreiben<sup>3)</sup> des aufgespeicherten Phosphorlichtes die dabei auftretende Leitfähigkeitsänderung proportional der ausgetriebenen Lichtsumme. Bei Erregung mit Kathodenstrahlen<sup>4)</sup> konnte wahrscheinlich gemacht werden, daß der größte Teil der Leitfähigkeitsänderung durch sekundäre Kathodenstrahlen verursacht wird. — Es schien wichtig zu prüfen, ob solche Beziehungen auch bei Erregung mit *Hochfrequenzstrahlen* (*Röntgenstrahlen* und  $\gamma$ -Strahlen) noch erhalten bleiben. Auch sollte die Frage untersucht werden, ob Ätherwellen mit so großem  $h\nu$ -Wert den Phosphor unmittelbar

1) P. Lenard, Ausleuchtung und Tilgung der Phosphore durch Licht. Teil III. S. 80. Heidelb. Akad. 1918.

2) B. Gudden und R. Pohl, Zeitschr. f. Phys. 3. 98. 1920. Der für die Begründung der lichtelektrischen Theorie wichtige Nachweis des Parallelgehens der äußeren lichtelektrischen Wirkung (und damit der lichtelektrischen Wirkung überhaupt) mit der Erregungsverteilung war bereits durch die Herren Lenard und Saeland (Ann. d. Phys. 28. 476. 1909) und dann verfeinert durch Hrn. K. Göggel nachgewiesen (Ann. d. Phys. 67. 301. 1922, zuerst berichtet durch P. Lenard, Elster- und Geitel-Festschrift. S. 687. 1915).

3) E. Rupp, Ann. d. Phys. 70. 391. 1923.

4) E. Rupp, Ann. d. Phys. 78. 127. 1924.

lichtelektrisch erregen wie es für Licht im Dauer- und Ultraviolettprozeß bekannt ist oder ob die durch Hochfrequenzstrahlen aus den Atomen des gesamten Phosphormaterials befreiten lichtelektrischen Elektronen hoher Geschwindigkeit den größten Teil der Lichtemission und Leitfähigkeitsänderung verursachen. Anschließend daran wurde in vorliegendem auch erörtert, ob bestimmte Zentrengruppen (z. B. Zentren kurzer Dauer) bei Erregung durch Hochfrequenzstrahlen bevorzugt werden gegenüber Lichterregung und ob die für Licht bekannten auslöschenden Wirkungen — Ausleuchtung und Tilgung — hier auch vorhanden sind. Da durch Hochfrequenzstrahlen stets auch aus dem phosphoreszenzfähigen Metallatom solche Elektronen ausgelöst werden können, deren Geschwindigkeit der charakteristischen Hochfrequenzstrahlung des Metallatoms entspricht, sollte die Untersuchung schließlich auch Auskunft geben, ob diesen kernnahen Elektronen des phosphoreszenzfähigen Metallatoms<sup>1)</sup> im Vergleich zu den aus den Atomen des Füllmaterials ausgelösten Elektronen eine ausgezeichnete Rolle bei der Phosphoreszenzerregung durch Hochfrequenzstrahlen zukommt. — Wegen der schwachen Erregbarkeit der Erdalkaliphosphore durch Hochfrequenzstrahlen wurden *Zinksulfidphosphore* zur Untersuchung gewählt, die ja auch in ihrer Leitfähigkeitsänderung ein viel ausgeprägteres Verhalten zeigen.<sup>2)</sup>

#### Lichtsummen.

Die Röntgenstrahlen lieferte eine Glühkathodenröhre mit Wolframantikathode, betrieben mit Transformator bzw. Induktor. Für den Transformator war das Übersetzungsverhältnis bei dem verwendeten Wechselstrom bekannt; der Scheitelfaktor wurde bei 40000 Volt eff. aus Schlagweiten-

1) Ob bei der Leitfähigkeitsänderung der Phosphore durch Ätherwellen wie durch Kathodenstrahlen das Metallatom selber oder dessen Sulfid die Hauptrolle spielt, wie letzteres Hr. Tomaschek aus Untersuchungen über die seltenen Erdphosphore schließt (Heidelb. Habilitationsschrift 1924), bringt keine wesentlichen Abänderungen der in den Untersuchungen über Leitfähigkeitsänderung durchgeführten Schlüsse. Es wäre nur gegebenenfalls „Metallatom“ durch „Metallsulfid“ zu ersetzen.

2) Es konnten hier die wohldefinierten von Hrn. Tomaschek im radiologischen Institut hergestellten Phosphore benutzt werden. (Vgl. R. Tomaschek, Ann. d. Phys. 65. 210. 1921.)

messungen zu 1,35 bestimmt und dieser Wert auch für höhere Spannungen als gültig angenommen. Zur Wegnahme der langwelligsten Strahlkomponenten wurde die Strahlung stets durch 0,5 mm Al gefiltert. Bei den Messungen dieses Abschnitts betrug die Effektivspannung 80000 Volt. — Das Phosphorpräparat wurde in ungefähr 0,1 mm dicker, auf Deckglas aufgetragener Schicht den Hochfrequenzstrahlen in etwa 70 cm Abstand von der Röhre ausgesetzt und seine Lichtsumme 1 Minute nach Schluß der Erregung lichtelektrisch gemessen.

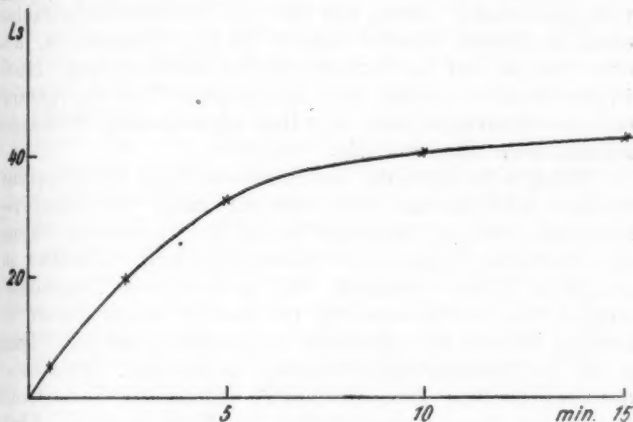


Fig. 1. ZnCu.

1. Den Anstieg der Lichtsumme mit der Dauer der Erregung zeigt für einen ZnCu  $\alpha$ -Phosphor Fig. 1. Obwohl bei den vorliegenden Versuchsverhältnissen volle Durchstrahlung des Phosphorpräparats verbürgt ist, steigt die Lichtsumme doch nur asymptotisch zum Grenzwert der vollen Lichtsumme an. Die volle Lichtsumme wird auch, wie besonders untersucht, in sehr dünnen Schichten nur asymptotisch erreicht. Dieses asymptotische Ansteigen, das sonst bei Schichten bekannt ist, die für die erregende Strahlenart unendlich dick sind, hat seinen Grund offenbar in der verhältnismäßig geringen Absorption der Hochfrequenzstrahlen in ZnS, so daß bei den relativ langen Erregungszeiten Zentren kürzerer Dauer bereits wieder abgeklungen sind, Zentren langer Dauer jedoch

zur Lichtsumme selbst bei sehr langen Erregungszeiten immer noch hinzutreten. Bei der in Fig. 1 dargestellten Meßreihe stieg die Lichtsumme bei Steigerung der Erregungsdauer von 15 auf 30 Minuten nur noch um 5 v. H. Bei dieser geringen Zunahme der Lichtsumme wurde bei allen folgenden Messungen 15 Minuten erregt und angenommen, daß dann die volle Lichtsumme nahe erreicht sei.

2. Zum Vergleich der Lichtsumme mit Hochfrequenzstrahlen mit der bei Lichterregung wurde eine dünne ZnCu-Schicht mit dem blaugefilterten Licht eines Nernstbrenners erregt. Die volle Lichtsumme betrug 246 Sk.; bei Hochfrequenzstrahlerregung lieferte dieselbe Schicht 16 Sk. Lichtsumme, also etwa den 15. Teil der Lichtsumme bei Lichterregung. Hochfrequenzstrahlen erregen also den größten Teil der Zentren entweder überhaupt nicht oder ihre auslöschenden Wirkungen müßten etwa sehr groß sein.

Erfolgte die Erregung der Phosphore durch Hochfrequenzstrahlen lichtelektrisch nach den für Licht bekannten Beziehungen, wie sie hauptsächlich in Hrn. Lenards Theorie der Anklingung<sup>1)</sup> quantitativ niedergelegt sind, so müßte angenäherte Vorausberechnung der beobachteten Lichtsumme möglich sein, indem man die für Zentren langer Dauer bekannten Werte<sup>2)</sup> der erregenden Absorption  $\varepsilon$  und der Tilgung  $\mu$  bis ins Hochfrequenzstrahlgebiet extrapoliert. Nun haben die nach der von Hrn. Schmidt<sup>3)</sup> gefundenen Serienformel angebbaren Dauererregungsstellen ihr Ende noch im Ultraviolettgebiet, so daß für Hochfrequenzstrahlen nur der geradlinig nach kurzen Wellen ansteigende Ultraviolettprozeß in Frage kommt. Die erregende Absorption  $\varepsilon$  für Ultraviolett-erregung ist darstellbar durch die Gleichung<sup>4)</sup>

$$\varepsilon = k (\nu - \nu_0),$$

wobei für ZnCu  $\lambda_g = 480 \mu\mu$  und  $k = 5,1 \cdot 10^{-17} \varepsilon/\nu$ . Für das Hochfrequenzstrahlgebiet, angenommen zu  $0,2 \text{ \AA}$  Wellenlänge, wird so  $\varepsilon = 7,8 \cdot 10^3 \text{ cm}^2/\text{erg}$ . Nimmt hierbei der Ökonomiekoeffizient  $p$ , wie zu erwarten, im Verhältnis der erregenden

1) P. Lenard, Lichtabsorption und Energieverhältnisse bei der Phosphoreszenz. Heidelb. Akad. 1914.

2) E. Rupp, Ann. 72. 94. 1923.

3) F. Schmidt, Ann. 64. 731. 1921.

4) Vgl. E. Rupp, Ann. 72. 112 und Fig. J.

Wellenlänge zur Wellenlänge der emittierten Bande ab, so erhält man  $\varepsilon p = 300 \cdot 10^{-4}$ . Entsprechend gilt für die kurzwellige Tilgung  $\mu^1$ :

$$\mu = k' (\nu - \nu_0),$$

wobei  $k' = 0,96 \cdot 10^{-18}$ .  $\mu$  wird so für  $0,2 \text{ \AA}$ ,  $\mu = 14 \text{ cm}^2/\text{erg}$ . Die für Hochfrequenzstrahlen bei Übertragung der für Licht geltenden Verhältnisse für Zentren langer Dauer zu erwartende Lichtsumme berechnet sich nach  $L = \frac{\varepsilon p L_d}{\varepsilon p + \mu}$  zu 0,3 Sk., wenn  $L_d = 119 \text{ Sk.}^2$ )

Zur Prüfung dieser Verhältnisse wurde eine ZnCu-Schicht mit dem blaugefilterten Licht des Nernstfadens erregt, 1 Minute nach Erregung 50 Sek. vorgewärmt und dann die noch verbleibende Lichtsumme der Zentren langer Dauer gemessen. Die Lichtsumme auf  $L_d = 119 \text{ Sk.}$  nach bekannten  $\varepsilon$ - und  $\mu$ -Werten<sup>3</sup>) der vom Filter durchgelassenen Wellenlängen bezogen betrug 10 Sk. Dieselbe Schicht in genau gleicher Weise mit Hochfrequenzstrahlen erregt gab 8 Sk., also etwa 25mal mehr als bei reiner lichtelektrischer Erregung durch die benutzten Hochfrequenzstrahlen, wie oben berechnet, zu erwarten war. Man wird daher trotz der Ungenauigkeit der Extrapolation in dieser Berechnung schließen dürfen: *Hochfrequenzstrahlen erregen eine Lichtsumme, die um eine Größenordnung größer ist, als die aus ihrer lichtelektrischen Wirkung auf die Phosphorzentren (aufgefaßt als Ultraviolettprozeß) zu erwartende Lichtsumme.*

3. Zu der reinen Hochfrequenzstrahlerregung tritt also noch eine andere Erregungsart hinzu, die ihrerseits wieder von den Hochfrequenzstrahlen verursacht sein muß. Eine solche fremde Erregung liegt aber durch die von den Hochfrequenzstrahlen ausgelösten lichtelektrischen Elektronen hoher Geschwindigkeit auch unzweifelhaft vor. Hochfrequenzstrahlen werden stets im Füllmaterial sowie in den Phosphorzentren nach Maßgabe der Gleichung  $eV = h\nu$  lichtelektrische Elektronen hoher Geschwindigkeit befreien. Die Zahl dieser schnellen Elektronen mag bei der geringen Hochfrequenzstrahlabsorption in der Phosphorschicht recht gering sein;

1) E. Rupp, a. a. O. S. 118.

2) Entsprechend a. a. O. S. 94.  $L_d = 119 \text{ Sk.}$

3) a. a. O. Tab. I. S. 94.

doch können diese Elektronen hoher Geschwindigkeit ganz beträchtliche Mengen *Sekundärelektronen* mittlerer und kleiner Geschwindigkeit auslösen, die dann den Hauptteil der Phosphoreszenzerregung verursachen. So kann z. B. ein Elektron in Luft von Atmosphärendruck bei einer Geschwindigkeit von 30000 Volt auf seinem Weg bis zur Absorption etwa 100 Sekundärelektronen (totale Sekundärstrahlung) befreien.<sup>1)</sup>

Um diese Verhältnisse zu untersuchen, wurde die Zahl der den Phosphor treffenden, *lichtelektrisch durch Hochfrequenzstrahlen ausgelösten Elektronen künstlich vergrößert*. Ein ZnCu-Präparat auf Deckglas gab mit Hochfrequenzstrahlen erregt 1 Minute nach Schluß der Erregung 146 Sk. Lichtsumme. Dann wurde dasselbe Präparat mit Al-Folie von 0,003 mm Dicke bedeckt, die zwar einen geringen Bruchteil der Hochfrequenzstrahlung absorbiert, aber dafür *lichtelektrische Elektronen* in den Phosphor sendet, und wieder in gleicher Weise erregt. Die Lichtsumme stieg dabei auf 152 Sk. — Wurde der Schicht zur Vermehrung der Hochfrequenzstrahlabsorption im Phosphor eine kleine Menge Bi-Nitrat beigemischt, so stieg die Lichtsumme auf 154 Sk. Man erkennt daraus, daß *mit Vermehrung der lichtelektrisch durch Hochfrequenzstrahlen ausgelösten Elektronen die Lichtsumme zunimmt* und zwar bei Zumischung des stärker Hochfrequenzstrahlen absorbierenden Bi-Nitrats stärker als bei Bedeckung mit der Al-Folie.

Für Licht und für Kathodenstrahlen ist eine ausgeprägte *Energieheranziehung* der auftreffenden Strahlung durch die Phosphorzentren bekannt<sup>2)</sup>; die *strahlabsorbierenden Querschnitte* der phosphoreszenzfähigen Metallatome reichen weit ins Füllmaterial hinein. Nimmt man für den ZnCu-Phosphor an, daß auch bei ihm, wie für CaBi  $\alpha$  bekannt<sup>3)</sup>, ein Erg Lichtsumme größenordnungsweise mit  $10^{12}$  Metallatomen verbunden ist, so wäre für Hochfrequenzstrahlen ein absorbierender Zentrenquerschnitt von  $10^{-12} \cdot \epsilon \sim 10^{-10} \text{ cm}^2$  zu erwarten, was einer Kreisfläche mit einem Radius  $10^{-5} \text{ cm}$  entspricht; der Radius des

1) S. P. Lenard, Quantitatives über Kathodenstrahlen. Tab. IV. Heidelb. Akad. 1918.

2) P. Lenard, a. a. O. S. 156.

3) Lichtabsorption S. 43.

hochfrequenzstrahlabsorbierenden Querschnittes wäre damit rund 100mal größer als der für Licht ( $10^{-8}$  cm). Daß er tatsächlich größer sein muß als der lichtabsorbierende Querschnitt des wirksamen Metallatoms soll der folgende Abschnitt zeigen.

Ist die Phosphoreszenzerregung mit Hochfrequenzstrahlen größtenteils auf lichtelektrische Elektronen hoher Geschwindigkeit zurückzuführen, so wird die Lichtsumme eines Phosphors bei dem zu erwartenden großen hochfrequenzstrahlabsorbierenden Querschnitt ansteigen, wenn man ihm einen Phosphor anderen Metallzusatzes beimischt; denn die in den Zentren des beigemischten Phosphors ausgelösten schnellen lichtelektrischen Elektronen werden den zu untersuchenden Phosphor zu verstärktem Nachleuchten erregen können. Dies zu prüfen, wurde dem obigen ZnCu  $\alpha$ -Phosphor ungefähr dieselbe Menge ZnBi zugesetzt wie vorher Wismutnitrat; seine Lichtsumme stieg jetzt von 146 Sk. auf 165 Sk., also eine Lichtsummenzunahme um 19 Sk. Da der benutzte ZnBi-Phosphor bei Zimmertemperatur mit Licht erregt nicht feststellbar leuchtete, bei Temperatur der flüssigen Luft hingegen fast rein rot, so kann Fremderregung des ZnCu durch Licht einer dem ZnBi zukommenden Bande den Lichtsummenanstieg des ZnCu-Phosphors nicht verursacht haben. Bei dem Versuch mit beigemischtem Bi-Nitrat betrug die Wismutmenge ungefähr das 1000fache derjenigen im ZnBi-Phosphor und trotzdem war im letzteren Falle der Lichtsummenanstieg um 11 Sk. größer als bei Bi-Nitratzumischung. — Damit wäre einerseits ein sehr großer hochfrequenzstrahlabsorbierender Querschnitt der Phosphorzentren nachgewiesen und andererseits ein großer Teil der Phosphoreszenzerregung auf durch Hochfrequenzstrahlen lichtelektrisch ausgelöste Elektronen zurückgeführt.

Phosphoreszenzerregung bei Bestrahlung mit Hochfrequenzstrahlen findet also größtenteils durch lichtelektrische von den Hochfrequenzstrahlen befreite Elektronen statt, wobei die Energieheranziehung der Hochfrequenzquanten in die Phosphorzentren durch die großen hochfrequenzstrahlabsorbierenden Querschnitte dieser Zentren wesentlich verstärkt wird. In den folgenden Abschnitten werden diese Schlüsse noch weitere Stützen finden.

#### Leitfähigkeitsänderung.

Zur Untersuchung der von Hochfrequenzstrahlen im Phosphorzentrum ausgelösten Elektrizitätsmenge wurde stets



der *Erstausschlag* bei Bestrahlung in kleinen Zeiten und kleinen Intensitäten<sup>1)</sup> *ballistisch* gemessen. Der Phosphor wurde dabei 2—5 Sek., selten bis 10 Sek. lang der Hochfrequenzstrahlung ausgesetzt. Die im folgenden angegebenen Ausschläge sind stets auf 1 Sek. reduziert. Es waren immer *Differenzmessungen* zwischen ohne Metallzusatz geglühtem Zinksulfid und dem zu untersuchenden Phosphor erforderlich. Dabei fand der bereits früher beschriebene Kondensator<sup>2)</sup> mit zwei Rinnen Anwendung. Um diese Differenzmessungen schneller durchführen zu können, wurde eine Brückenschaltung benutzt. Die Pole der Hochspannungsbatterie waren mit je einem der äußeren Messingstreifen des Kondensators und mit den Enden eines dazu parallel liegenden, veränderlichen Widerstands verbunden. Zwischen dem mittleren Metallstreifen und der Mitte des Widerstands war das als Nullinstrument benutzte Drehspulgalvanometer (Hartmann und Braun, Schwingungsdauer 18 Sek.) eingeschaltet. Zuerst wurden beide Rinnen mit feinkörnigem Zinksulfid — in jede Rinne stets dasselbe Gewicht — angefüllt, der Kondensator bestrahlt und der Ausschlag des Galvanometers auf die Nullstellung ausgeglichen. Dann wurde die eine Rinne mit der gleichen Gewichtsmenge des durch dasselbe feine Sieb gesiebten Phosphorpulvers gefüllt und der jetzt bei Bestrahlung sich einstellende ballistische Ausschlag als die den phosphoreszenzfähigen Metallatomen zukommende Leitfähigkeitsänderung gemessen. Dieser Ausschlag stimmt mit dem nach der früheren Methode<sup>3)</sup> ermittelten innerhalb der Meßfehler genügend überein. Aus Messungen nach dieser früheren Methode, wobei zuerst die Leitfähigkeitsänderung des ZnS für sich, dann die des Phosphors bestimmt wird, wurde festgestellt, daß die den Phosphorzentren zukommende Leitfähigkeitsänderung 10—20 Proz. der Gesamtleitfähigkeitsänderung des Zinksulfids beträgt.

1. Den *Anstieg der den phosphoreszenzfähigen Metallatomen zukommenden Leitfähigkeitsänderung mit dem elektrischen Feld am Kondensator* (Rinnenabstand 1 mm) zeigt Fig. 2.

1) Entsprechend dem „Primärstrom“ der Hrn. Gudden und Pohl. S. Zeitschr. f. Phys. 7. 65. 1921. Über die Träger der Leitfähigkeitsänderung s. E. Rupp, Ann. d. Phys. 73. S. 182. 1924.

2) E. Rupp, Ann. d. Phys. 73. S. 128. 1923. Fig. 1.

3) a. a. O. S. 128.



Man erkennt ein langsam *asymptotisches Ansteigen* zum *Sättigungsgrenzwert*, ein Verhalten, wie es für pulverförmige Körper von den Hrn. Gudden und Pohl auch bei Lichterregung gefunden wurde.<sup>1)</sup>

## 2. Wichtige Aufschlüsse versprach die Untersuchung der Abhängigkeit der Leitfähigkeitsänderung von der Wellenlänge

1) B. Gudden u. R. Pohl, Zeitschr. f. Phys. 21. S. 1. 1924. — Wir nehmen in Obigem nicht an, daß bei Sättigung die Gesamtzahl der im Phosphor freiwerdenden Elektronen zur Messung gelange, sondern nur ein gewisser im selben Phosphor (bei gleicher Temperatur) konstanter Bruchteil derselben. Es sei dabei bemerkt, daß die Versuche der Hrn. Gudden und Pohl an Diamant (Zeitschrift f. Phys. 17. 331. 1923), den (von den Verfassern nicht gezogenen) bemerkenswerten Schluß zulassen, daß aus dem Diamant *sämtliche* freiwerdenden Elektronen ohne jede Absorption herausgeführt werden können. (Das von den Verfassern in den Vordergrund gestellte Erfülltsein des „Quantenäquivalents“ war bereits durch Nachweis des Ökonomiekoeffizienten 1 bei einem CaBi-Phosphor genügend sichergestellt. Vgl. P. Lenard, Lichtabsorption bei den Phosphoren. S. 69. Heidelb. Akad. 1914.)

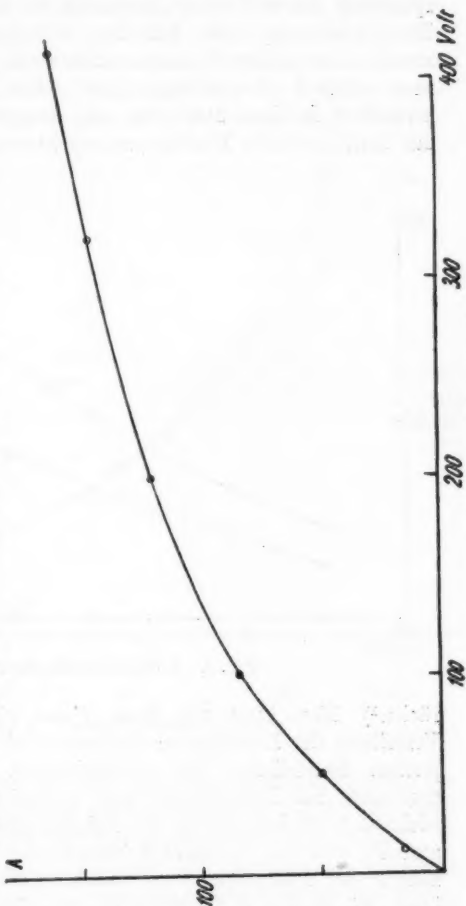


Fig. 2. ZnCu. Leitfähigkeitsänderung.

der auftreffenden Hochfrequenzstrahlung. Die verschiedenen Wellenlängenbereiche konnten durch verschiedene Primärspannung des Induktors hergestellt werden. Erhöht man die Primärspannung, was bei der verwendeten Wechselstrommaschine in weiten Grenzen möglich ist, so erscheinen immer neue kürzere Wellenlängen und schon vorhandene werden intensiver in dem Maß wie mit steigender Primärspannung das kontinuierliche Hochfrequenzspektrum nach kurzen Wellen

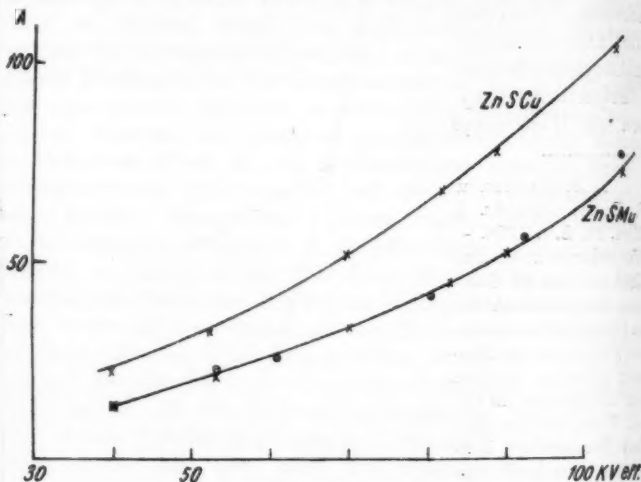


Fig. 3. Leitfähigkeitsänderung.

rückt.<sup>1)</sup> Man kann auf diese Weise die relative spektrale Verteilung der Leitfähigkeitsänderung bei verschiedenen Phosphoren feststellen. Um Abweichungen der Leitfähigkeitsänderung bei Phosphoren mit verschiedenem Metallzusatz leicht aufzufinden, wurde die Primärstromstärke stets so eingestellt, daß die Leitfähigkeitsänderung für ZnCu mit Zunahme der Primärspannung nahezu auf einer geraden Linie blieb, wie in Fig. 3 die obere Kurve zeigt.

Unter denselben Stromstärke- und Spannungsverhältnissen wie hier für ZnCu wurde die spektrale Verteilung der

1) Das Hinzutreten der Wo-K-Strahlung kann dabei die hier zu untersuchenden Gesetzmäßigkeiten nicht störend beeinflussen.

Leitfähigkeitsänderung für verschiedene Phosphore ermittelt. In Fig. 3 zeigt die untere Kurve die Leitfähigkeitsänderung eines ZnMn-Phosphors in ihren gemessenen Werten. Reduziert man die obere ZnCu-Kurve auf ZnMn, dadurch, daß man die Ausschläge für 40000 Volt eff. einander gleich setzt, so erkennt man aus Fig. 3: Die Leitfähigkeitsänderung des ZnCu und des ZnMn hat in ihren Relativwerten einheitlichen spektralen Verlauf.

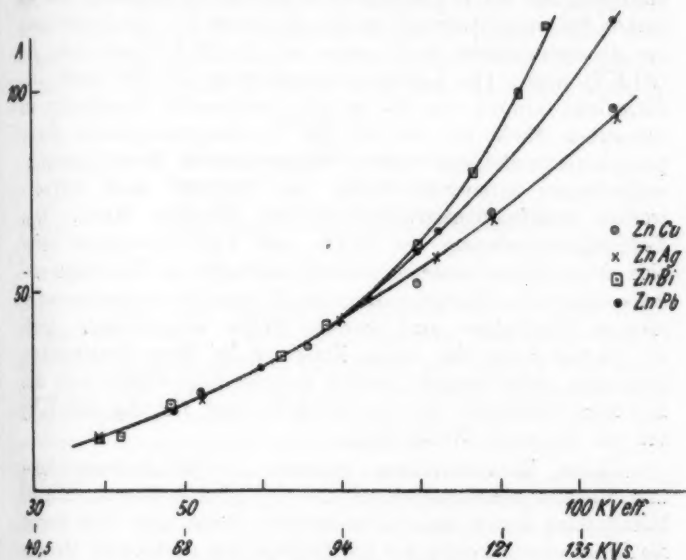


Fig. 4. Leitfähigkeitsänderung.

Auf gleiches Gewicht bezogen läuft die ZnCu-Kurve über der ZnMn-Kurve, was mit der Zentrenverteilung (ZnMn hat mehr Zentren langer Dauer als ZnCu) zusammenhängen mag.

Diese Leitfähigkeitsänderung mit wachsender Frequenz der erregenden Hochfrequenzstrahlen wurde noch für ZnAg, ZnBi und ZnPb gemessen und die Ausschläge bei 40000 Volt eff. auf den Ausschlag der Leitfähigkeitsänderung des ZnCu als Bezugspunkt reduziert. Die so erhaltenen Relativkurven sind in Fig. 4 zusammengestellt. Außer der Effektivspannung ist hier auch die aus dem Scheitelfaktor 1,35 berechnete

Scheitelspannung angegeben. Man sieht, daß die *Kurve für ZnAg mit der für ZnCu* (und damit auch mit der für ZnMn) trotz der Unterschiede in der Zentrenverteilung und im Atomgewicht der phosphoreszenzfähigen Metallatome recht gut zusammenfällt. Hingegen biegen die *Kurven für ZnBi und ZnPb bei ungefähr derselben Spannung* (etwa 95 KV) nach oben ab. Dieses plötzliche Ansteigen der Leitfähigkeitsänderung für beide Phosphore ist um so auffallender als es gerade bei einer Spannung erfolgt, die *wenig über der Spannung der Absorptionskante der K-Serie von Pb* (88 KV) und von Bi (90 KV) liegt. Die Leitfähigkeitsänderung der Pb- und Bi-Phosphore nimmt von da an mit wachsender Spannung in demselben Maße zu, wie die der K-Absorptionskante ihrer phosphoreszenzfähigen Atome entsprechenden Hochfrequenzwellenlängen intensiver werden und weitere noch kürzerwellige Hochfrequenzstrahlen auf den Phosphor fallen. Die *Leitfähigkeitsänderung der ZnPb- und ZnBi-Phosphore zeigt also eine deutliche Zunahme, wenn die auftreffenden Hochfrequenzwellenlängen die Absorptionskante der K-Serie der phosphoreszenzfähigen Metallatome nach kurzen Wellen überschreitet*. Daß für Cu und ZnAg eine solche Zunahme bei einer bestimmten Spannung nicht bemerkt werden konnte, liegt daran, daß die K-Absorptionskante für Cu (8,9 KV) und für Ag (26 KV) bei viel längeren Wellen liegt.

Dieser Zusammenhang zwischen Leitfähigkeitszunahme und Hochfrequenzabsorptionskante der phosphoreszenzfähigen Metallatome findet darin seine einfache Erklärung, daß *durch die Hochfrequenzstrahlen aus der K-Schale der wirksamen Metallatome lichtelektrische Elektronen hoher Geschwindigkeit*, entsprechend dem hohen  $h\nu$ -Wert der absorbierten Strahlung, ausgelöst werden. Diese schnellen Elektronen können beträchtliche Mengen Sekundärelektronen befreien und diese Sekundärelektronen werden dann die Zunahme der Leitfähigkeitsänderung verursachen. Daß die Sekundärelektronen die Phosphorzentren auch zur Lichtemission erregen, soll im nächsten Abschnitt gezeigt werden.

8. Bei dieser Leitfähigkeitszunahme spielt auch der große *hochfrequenzabsorbierende Querschnitt des Phosphorzentrums* eine hervorragende Rolle. Wurde einem ZnBi-Phosphor die 10fache Metallmenge als Bi-Nitrat zugemischt, so war der Galvano-

anschlag jetzt unverändert derselbe. Es liegt das offenbar daran, daß das Bi-Atom in seiner Bindung im Phosphorzentrum ein viel weiter in den Raum sich erstreckendes Kraftfeld besitzt als im Bi-Nitrat. Man darf daraus schließen, daß die Valenzelektronen des Wismutatoms in ihrer Verkettung mit dem Schwefelatom des ZnS nur teilweise in Anspruch genommen werden. Für Phosphore wird also das sog. *Additionstheorem der Hochfrequenzstrahlabsorption ungültig*.<sup>1)</sup> — Daß jedoch eine Änderung des Metallgehalts in den Phosphorzentren sich deutlich in der freiwerdenden Elektronenzahl bemerkbar macht, zeigt Tab. 1 ebenfalls für ZnBi. Von den beiden Phosphoren<sup>2)</sup>

Tabelle 1.  
ZnBi.

Spannung eff. KV.	Metallmenge	
	0,001 Bi	0,004 Bi
52	36	42
80	68	80

zeigt der mit dem 4fachen Metallgehalt nur  $\frac{1}{4}$  mehr Leitfähigkeitsänderung. Da in dem Phosphor geringeren Metallgehalts mehr große Zentren ausgebildet sind als in dem andern, so wird, wie aus der geringen Leitfähigkeitszunahme des Phosphors mit mehr Metall folgt, den großen Zentren ein größerer hochfrequenzstrahlabsorbierender Querschnitt zuzuschreiben sein als den kleinen Zentren, wie es analog für Licht bereits bekannt ist.<sup>3)</sup> — Erwähnenswert ist hier noch daß beide ZnBi-Phosphore sich bei Zimmertemperatur im oberen Momentanzustand befinden, daß also in beiden nur Zentren kurzer Dauer vorliegen. Die begrifflich wichtige Unterscheidung zwischen großen Zentren und Zentren großer Dauer führt hier zu dem physikalischen Ergebnis, daß die größeren strahlabsorbierenden Querschnitte den großen Zentren zugehören, unabhängig von der Temperaturlage, soweit nicht bei höherer Temperatur ein Zerfall der Zentren eingetreten ist.<sup>4)</sup> Daß großen Zentren eine verhältnismäßig größere Leit-

1) Auch bei Sekundärkathodenstrahlung wird für Phosphore das Gesetz der atomaren Additivität ungültig. Vgl. P. Lenard, *Lichtsummen bei Phosphoren* S. 38. Heidelb. Akad. 1912.

2) R. Tomaschek, a. a. O. Tab. V. Nr. 5 und 11.

3) „Lichtabsorption“ S. 45.

4) S. H. Kuppenheim, *Ann. d. Phys.* 70. S. 81. 1923.

fähigkeitsänderung zukommt, wird im nächsten Abschnitt noch näher ausgeführt werden.

#### Lichtsumme und Leitfähigkeitsänderung.

1. Ein *Parallelgehen von Lichtsumme und Leitfähigkeitsänderung während der Erregung* ähnlich der früher gefundenen Proportionalität der Lichtsumme und Leitfähigkeitsänderung bei Hitze austreiben des Phosphorlichtes<sup>1)</sup>, ließ sich auch hier erwarten, falls die Phosphoreszenzerregung und die Leitfähigkeitsänderung durch die Hochfrequenzstrahlen Wirkung lichtelektrischer Kathodenstrahlen bzw. Wirkung der Sekundärelektronen dieser Kathodenstrahlen ist. Allenfalls konnte jedoch vollständige Proportionalität zwischen Lichtsumme und Leitfähigkeitsänderung durch selektives Hervortreten bestimmter Zentrengruppen weitgehend beeinträchtigt werden. Die in Tab. 2 niedergelegten Messungen an zwei ZnCu-Phosphore verschiedenen Metallgehalts bei Änderung der auftretenden Hochfrequenzstrahlwellenlängen schaffen hier nähere Aufklärung.

Tabelle 2.

ZnCu.

Spannung eff. KV	Metallmenge				Lichtsumme Leitfähig- keitsänderung 0,0001	Lichtsumme Leitfähig- keitsänderung 0,001
	0,0001 Cu		0,001 Cu			
	Licht- summe	Leit- fähigkeits- änderung	Licht- summe	Leit- fähigkeits- änderung		
52	24	18	35	25	1,32	1,40
70	52	40	82	57	1,30	1,44
95	98	74	154	103	1,33	1,49

Wie man sieht, steigt für den Phosphor mit wenig Metall (0,0001 g Cu/1 g ZnS) bei Übergang zu kürzerwelligen Hochfrequenzstrahlen die *Leitfähigkeitsänderung proportional der Lichtsumme* an. Bei dem Phosphor mit größerem Metallgehalt jedoch steigt die *Lichtsumme stärker* als die Leitfähigkeitsänderung. Also auch hier wieder eine Bevorzugung der großen Zentren, die im Phosphor mit weniger Metallgehalt in größerer Zahl ausgebildet sind, zur Leitfähigkeitsänderung.

Die größere Zahl der von großen Zentren gelieferten Sekundärelektronen findet darin ihre Erklärung, daß die im

1) E. Rupp, Ann. 70, 398, 1923.

Füllmaterial des Phosphors lichtelektrisch durch Hochfrequenzstrahlen ausgelösten Elektronen hoher Geschwindigkeit durch die größeren sekundärstrahlenden Querschnitte der großen Zentren vorzüglich in diese hineingezogen werden und in ihnen eine oft beträchtliche Zahl Sekundärelektronen befreien, die als Leitfähigkeitsänderung zur Messung kommen.

2. Diese Erklärung wird durch folgende Messungen an ZnPb weiterhin gestützt. Es wurde wieder Leitfähigkeitsänderung und Lichtsumme in Abhängigkeit von den auftretenden Hochfrequenzstrahlwellenlängen untersucht. Die Lichtsumme mußte, um gut meßbar zu werden, bei der Temperatur der flüssigen Luft erregt werden. Der Phosphor wurde auf einem in flüssige Luft tauchenden Al-Block erregt und von da auf das Heizblech vor die bereits geöffnete lichtelektrische Zelle gebracht. Tab. 3 zeigt die Meßergebnisse für die blaue  $\beta$ -Bande.<sup>1)</sup>

Tabelle 3.

ZnPb (0,0002 g Pb/1 g ZnS).

Spannung eff. KV	Lichtsumme	Leit- fähigkeits- änderung	Lichtsumme Leit- fähigkeits- änderung
48	48	32	1,50
60	65	43	1,52
73	74	48	1,54
80	124	72	1,72
95	188	104	1,80

Die Lichtsumme steigt auch hier zuerst proportional mit der Leitfähigkeitsänderung beim Auftreffen immer kürzerwelliger Hochfrequenzstrahlen. Sobald man sich aber der *K-Absorptionskante des wirksamen Metallatoms nähert, steigt die Lichtsumme beträchtlich stärker an als die Leitfähigkeitsänderung*. Da die Absorptionskante nicht Erregungsmaximum sein kann im Sinne der optischen Dauererregungsstellen, die Lichtsumme jedoch mit Erreichen der Absorptionskante stärker ansteigt, so wird der Erregungsvorgang ein anderer sein als für Licht. Wieder findet man die einfachste Erklärung hierfür in den durch Hochfrequenzstrahlen lichtelektrisch ausgelösten Kathodenstrahlen. Die beim Erreichen der Absorptionskante

1) R. Tomaschek, a. a. O. Tab. VI. Nr. 4.

aus der K-Schale des Atoms mit sehr hoher Geschwindigkeit ausgelösten Elektronen erregen beim Durchqueren einer Reihe kleiner Zentren diese Zentren zur Lichtemission durch Sekundärstrahlbefreiung, wodurch die Zunahme der Lichtsumme zustande kommt. Ein Teil dieser Sekundärelektronen wird unmittelbar zur Leitfähigkeitsänderung beitragen, während ein anderer Teil infolge der weit in die Umgebung ragenden Kraftfelder der großen Zentren diese Zentren durchquert und so auch die Lichtsumme weiter vergrößern kann.

#### Ausleuchtung durch Hochfrequenzstrahlen.

Es sollen hier noch einige Messungen zum *Nachweis einer Ausleuchtung durch Hochfrequenzstrahlen* mitgeteilt werden. Ausleuchtung als *molekular-lokale Temperaturerhöhung*<sup>1)</sup> äußert sich bei Phosphoren darin, daß Zentren längerer Dauer in solche von kurzer und kürzester Dauer verwandelt werden.

Ein einfacher Versuch gestattet das Vorhandensein einer Ausleuchtung an Phosphoren durch auftreffende Hochfrequenzstrahlen qualitativ nachzuweisen. Man verteilt einen ZnCu-Phosphor so zwischen zwei Glasplatten, daß man eine gleichmäßig leuchtende Fläche erhält. Erregt man zuerst die ganze Fläche mit ultravioletttem Licht, verdunkelt dann die eine Flächenhälfte durch ein übergelegtes schwarzes Papier, so leuchtet während neuer Belichtung die unverdeckte Hälfte heller als die abgedeckte. — Macht man nun denselben Versuch mit Hochfrequenzstrahlen: Also Fläche erst mit Licht erregen, einige Zeit abklingen lassen und jetzt während der Hochfrequenzbestrahlung die eine Hälfte mit Blei abdecken, so leuchtet die unbedeckte Hälfte zuerst deutlich auf; aber schnell sinkt ihr Leuchten und kommt bald unter die Helligkeit der abgedeckten, normal abklingenden Hälfte.<sup>2)</sup>

1) Vgl. P. Lenard, Ausleuchtung und Tilgung. Teil III. S. 66. 1918 — Die durch Messungen an Phosphoren eingehend untersuchte „molekular-lokale Temperaturerhöhung“ scheint auch in anderen Stoffen als Wirkung von Wellenstrahlung aufzutreten. Hr. F. Dessauer nimmt an, daß sie auch bei der physiologischen Wirkung der Hochfrequenzstrahlen eine Rolle spiele und nennt sie dort „Punktwärme“. Vgl. F. Dessauer, Zeitschr. f. Phys. 12. 38. 1923.

2) Bei längerer Bestrahlungszeit stellt sich natürlich für die bestrahlte Hälfte ein Gleichgewichtszustand her und die abgedeckte, abklingende Hälfte wird dunkler als die andere.



Diese Ausleuchtung wurde auch quantitativ verfolgt in ihrer Abhängigkeit von der Zentrendauer. Tab. 4 zeigt die Messungen an ZnCu. Die erste Spalte gibt die Zeit nach Schluß der Erregung, zu der die Lichtsumme gemessen wurde. Spalte 2 gibt die Lichtsummenwerte, wie sie bei Erregung mit blau-gefiltertem Nernstlicht erhalten wurden. Jetzt wurde die Phosphorschicht sowohl mit Nernstfaden wie gleichzeitig mit Hochfrequenzstrahlen 10 Min. bestrahlt; die so erhaltenen, jetzt verminderten Lichtsummen zeigt Spalte 3.

Tabelle 4.  
ZnCu.

Abklingzeit	Licht	Licht und Hochfrequenzstrahlen	$\frac{L}{L + H}$
20 Sek.	112	82	1,36
10 Min.	16,1	10,2	1,58

Aus dem Verhältnis der Lichtsumme mit Lichterregung zu der mit Licht- und Hochfrequenzstrahlerregung ersieht man, daß die *lichtsummenvermindernde Wirkung die Zentren langer Dauer stärker erfaßt als die kurzer Dauer*. Nun wirkt Ausleuchtung durch Licht in derselben Weise<sup>1)</sup> — Tilgung hingegen umgekehrt — so daß also auch in dieser Beziehung Ausleuchtung des Phosphorlichtes durch auftreffende Hochfrequenzstrahlen nachgewiesen wäre. Ob die Ausleuchtung reine Hochfrequenzstrahlwirkung ist oder ob sie, was wahrscheinlicher, durch die verschiedenen Phosphorbanden, die durch Sekundärkathodenstrahlen außer der zu untersuchenden Bande stets auch mit erregt werden, hervorgerufen wird, wird aus Untersuchung der Phosphoreszenzerregung mit Kathodenstrahlen zu entscheiden sein.<sup>2)</sup>

#### Phosphoreszenzerregung mit $\gamma$ -Strahlen.

Die für die Phosphoreszenzerregung mit Röntgenstrahlen im vorstehenden zutage getretenen Gesetzmäßig-

1) P. Lenard, a. a. O. Teil II. S. 23.

2) Eine solche Untersuchung ist zurzeit im hiesigen radiologischen Institut im Gange.

keiten lassen sich für Erregung mit den kürzestwelligen Hochfrequenzstrahlen, den  $\gamma$ -Strahlen, noch in verstärktem Maße erwarten. Es wurden daher Lichtemission, Lichtsumme und Leitfähigkeitsänderung verschiedener Phosphore einer Untersuchung mit den  $\gamma$ -Strahlen eines Radiumpräparats unterworfen.

Das Radiumpräparat (37 mg Ra-Element) befand sich in doppelter Silberkapsel. Der zu untersuchende Phosphor wurde meist in 1 cm Abstand vom Präparat der  $\gamma$ -Strahlung ausgesetzt. Die  $\beta$ -Strahlung wurde durch die Silberumhüllung absorbiert.

*Lichtemission.* Die Bandenemission der Phosphore zeigt bei Erregung mit Licht und mit Kathodenstrahlen oft bemerkenswerte Unterschiede. Besonders treten bei Kathodenstrahlen Kältebande, die bei Lichterregung erst bei der Temperatur der flüssigen Luft deutlich feststellbar werden, in oft recht erheblicher Intensität noch bei Zimmertemperatur auf. Es war daher wichtig, die durch  $\gamma$ -Strahlen erregten Phosphorbanden mit denen bei Licht- und Kathodenstrahlerregung auftretenden zu vergleichen. Die *Momentanerregung* mit  $\gamma$ -Strahlen ist *äußerst gering* infolge der geringen Strahlabsorption. Bei Erdalkaliphosphoren konnte stets nur ein fahles Leuchten ohne kennzeichnende Farbunterschiede beobachtet werden. Das hellste Leuchten während der Erregung wurde bei den ZnCu-Phosphoren festgestellt, die deutlich die grüne  $\alpha$ -Bande emittieren. Im *Nachleuchten* hingegen ließen sich bei einer Reihe Phosphore gute Beobachtungen durchführen. Der Phosphor, dessen Licht vorher durch Erwärmen ausgetrieben worden war, wurde etwa 12 Stunden im Dunkeln den  $\gamma$ -Strahlen ausgesetzt. Nach dieser Erregung ist er vollständig dunkel, es sind also nur die Zentren länger und länger Dauer erregt. Nur ZnCu  $\alpha$  leuchtet merklich grün. Bringt man den Phosphor jetzt auf ein Heizblech und treibt das aufgespeicherte Licht durch ziemlich schnelles Erwärmen aus, so läßt sich meist ganz gut die Emissionsbande mit einem Spektroskop feststellen. Die so untersuchten Phosphore sind in Tab. 5 zusammengestellt. Dieselben Phosphore wurden außerdem mit Licht einer Eisenlampe und mit Kathodenstrahlen (0,8 Lg) erregt in ihrem Nachleuchten unter-

suc  
siv  
deu  
auc

ZnCu  
ZnCu  
ZnM  
CaB  
SrBi  
CaN  
Bors

Kat  
 $\gamma$ -St  
sond  
erst  
und  
spei  
der  
stral  
grün  
roter  
über  
erreg  
etwa  
groß

stim  
ringe  
durch  
genau  
lange  
Appa

R. T.

sucht.<sup>1)</sup> Die angegebenen Banden sind die dabei am intensivsten auftretenden. Klammer bedeutet schwächer, aber deutlich feststellbar, 0 bedeutet überhaupt kein Leuchten, auch nicht momentan.

Tabelle 5.  
Nachleuchten bei  $\gamma$ -Strahlerregung.

Phosphor	Licht	Kathodenstrahlen 0,3 Ig	$\gamma$ -Strahlen
ZnCu 0,0001 g Cu . . . . .	$\alpha$ ( $\beta$ )	$\alpha$ ( $\beta$ ) $\delta$	$\alpha$ $\delta$
ZnCu 0,0001 g Cu hochgeglüht	$\alpha$	$\alpha$ $\delta$	$\delta$
ZnMn 0,002 g Mn . . . . .	$\alpha$	$\alpha$ ( $\gamma$ )	$\alpha$ $\gamma$
CaBi 1 n . . . . .	$\alpha$	$\alpha$ ( $\beta$ ) $\gamma$	$\alpha$ $\gamma$
SrBi 1 n . . . . .	$\alpha$	$\alpha$ $\gamma$	$\alpha$ $\gamma$
CaNi . . . . .	$\alpha$	$\beta$	$\beta$
Borsäurephenanthren . . . . .	grün	0	0

Die Tabelle läßt erkennen, daß die Banden, die durch Kathodenstrahlen am stärksten erregt werden, auch durch  $\gamma$ -Strahlen am stärksten zum Nachleuchten kommen. Besonders wichtig ist dabei, daß Kältebanden, die durch Licht erst bei tiefen Temperaturen nachweisbar sind, bei Kathoden- und  $\gamma$ -Strahlerregung bei Zimmertemperatur noch stark aufspeichern können. So zeigte der hochgeglühte<sup>2)</sup> ZnCu-Phosphor der durch Licht ausschließlich grün nachleuchtet, bei Kathodenstrahlerregung und folgendem Hitzaustreiben erst weißlich-grünes Leuchten und später bei etwa 150° C nur noch ein rotes Leuchten, dessen spektrale Lage mit der der Kältebande  $\delta$  übereinstimmt. Derselbe Phosphor, mit  $\gamma$ -Strahlen 12 Stunden erregt, leuchtet beim Erwärmen zunächst gar nicht, bis bei etwa 150–200° C ein rotes Aufleuchten von verhältnismäßig großer Intensität zu beobachten ist, das in seiner spektralen

1) Das Nachleuchten der ZnS-Phosphore durch Röntgenstrahlen stimmt mit dem durch Kathodenstrahlen überein, ist nur von weit geringerer Intensität. Das Nachleuchten der anderen Phosphore der Tab. 5 durch Röntgenstrahlen konnte wegen zu schwacher Intensität nicht genau genug festgestellt werden. Die bei  $\gamma$ -Strahlen verwendete Methode langer Erregungsdauer mit nachfolgendem Hitzaustreiben hätte die Apparatur zu sehr beansprucht.

2) Hohe Temperatur begünstigt das Auftreten der  $\delta$ -Bande. Vgl. R. Tomaschek, Ann. d. Phys. 65. 200. 1921.

Lage mit der  $\delta$ -Bande zusammenfällt. Ganz entsprechend leuchtet der mit Kathodenstrahlen oder  $\gamma$ -Strahlen erregte  $\text{CaBi } 1n$  bei allmählichem Erwärmen erst weißlichblau und schließlich bei hoher Temperatur deutlich rot im Lichte der Kältebande  $\gamma$ .<sup>1)</sup> Auffallend ist auch das Verhalten eines  $\text{CaNi}$ -Phosphors, der durch Licht erregt rot nachleuchtet, durch Kathoden- und  $\gamma$ -Strahlen jedoch kräftig gelb. Borsäurephosphore werden durch Kathoden- und  $\gamma$ -Strahlen überhaupt nicht erregt. Wieso Kältebanden bei Kathoden- und  $\gamma$ -Strahlerregung bei Zimmertemperatur noch stark aufspeichern, so daß für diese Banden sogar Zentren längerer Dauer als für  $\text{CaBi } \alpha$  in reichlicher Zahl auftreten, soll hier nicht weiter behandelt werden. Wichtig ist hier, daß  $\gamma$ -Strahlen ausschließlich solche Banden erregen, die auch von schnellen Kathodenstrahlen kräftig erregt werden. Daraus ist zu folgern, daß  $\gamma$ -Strahlen hauptsächlich durch ihre schnellen lichtelektrischen Kathodenstrahlen den Phosphor erregen, was ganz übereinstimmend auf anderem Wege für längerwellige Hochfrequenzstrahlen in den vorhergehenden Abschnitten nachgewiesen wurde. Dieses Ergebnis wird durch die folgenden Lichtsummenmessungen bei  $\gamma$ -Strahlerregung noch wesentlich gestützt.

*Lichtsummen.* Die Lichtsummenwerte bei  $\gamma$ -Strahlerregung sind naturgemäß sehr klein, da die Strahlabsorption im Phosphor sehr gering ist und nur Zentren längster Dauer für die Messung in Betracht kommen. Zur Lichtsummenmessung wurde daher ein  $\text{CaBi } 1n$  verwendet in etwa 1 mm dicker Schicht auf Deckglas. Die Messung erfolgte nach den in Fig. 5 angegebenen Erregungszeiten (in Stunden), 15 Min. nach Erregung, mit einer lichtelektrischen KA-Zelle. Die so erhaltenen Lichtsummen zeigt Fig. 5.

Die *Lichtsumme steigt* bis gegen 25 Stunden Erregungszeit proportional der Zeit an, dann wendet sich die Kurve asym-

1) Hr. R. Stadler hat im radiologischen Institut für Kathodenstrahlen diese Beobachtung schon früher gemacht, ebenso die folgende an  $\text{CaNi}$ . Über das Auftreten einer Kältebande im Nachleuchten eines  $\text{CaCuNa}$ -Phosphors auch bei Lichterregung vgl. P. Lenard und V. Klatt, Ann. 15. 430. 1904. Derselbe Phosphor leuchtet mit  $\gamma$ -Strahlen erregt auch dann noch stark rot nach, nachdem sein bläulichgrünes Nachleuchten schon vorher durch Erwärmen ausgetrieben worden ist.

totisch einem Grenzwert zu, der nach 3tägiger Erregungszeit noch nicht ganz erreicht war, denn nach 75 Stunden Erregung stieg die Lichtsumme noch auf 22 Sk. an.

Zur Verstärkung der  $\gamma$ -Strahlabsorption wurde derselben Phosphormenge die 100-normale Wismutmenge als Nitrat beigemischt und wieder wie oben die Lichtsumme gemessen. Die Lichtsummenwerte haben dadurch um das 1,8fache zugenommen, wie in Fig. 5 die obere Kurve zeigt.

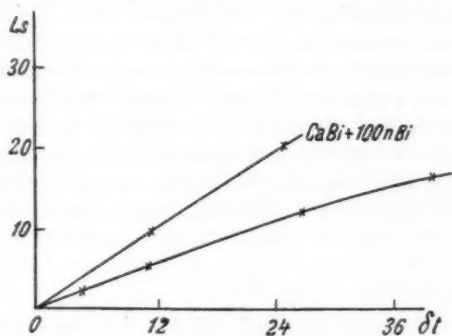


Fig. 5. CaBi.  $\gamma$ -Strahlerregung.

Vergleicht man diese Lichtsumme mit  $\gamma$ -Strahlerregung mit denen bei längerwelligen Röntgenstrahlerregung, so bemerkt man, daß die dort auftretenden Besonderheiten hier in verstärktem Maße zutreffen: Die Lichtsumme steigt noch langsamer zu einem Grenzwert an; durch künstlich vermehrte Strahlabsorption kann die Lichtsumme auf nahe den doppelten Wert gesteigert werden, während bei Erregung mit längerwelligen Hochfrequenzstrahlen diese Zunahme nur 5 v. H. betrug (vgl. S. 374).

Man wird daraus zu schließen haben, daß auch bei Erregung der Phosphore durch die kürzesten Hochfrequenzstrahlenlängen der Hauptanteil der Phosphoreszenzerregung den lichtelektrischen durch  $\gamma$ -Strahlen ausgelösten Elektronen zukommt, die infolge ihrer besonders hohen Geschwindigkeit weite Wege im Phosphor zurücklegen können und dabei beträchtliche Zahlen Sekundärelektronen auslösen werden. So beträgt z. B. die Grenzdicke für Kathodenstrahlen von 0,9 Lichtgeschwindigkeit 1,3 mm Al und die totale Sekundär-

strahlung  $S = 5400$ . Für Elektronen der längerwelligen Hochfrequenzstrahlen von 80000 Volt ist dagegen die Grenzdicke nur 0,08 mm Al und die totale Sekundärstrahlung etwa 580.<sup>1)</sup> Daraus wird verständlich, wieso die Lichtsumme bei vermehrter  $\gamma$ -Strahlabsorption durch Wismutbeimischung noch stark ansteigen kann im Gegensatz zur geringen Lichtsummenzunahme bei der längerwelligen Hochfrequenzstrahlung von 80000 Volt.

*Leitfähigkeitsänderung.* Messungen der Leitfähigkeitsänderung mit  $\gamma$ -Strahlen konnte nicht durchgeführt werden, da die feststellbaren Dauerausschläge des Galvanometers von höchstens 10 Sk.  $\sim 4 \cdot 10^{-10}$  Wb für Phosphore und für Sulfid keine deutlichen, als Wirkung der Phosphorzentren zu betrachtenden Unterschiede nachweisen ließen. Ballistische Messungen gaben gar keine Ausschläge. Da  $\gamma$ -Strahlen nur die relativ in geringer Zahl vorhandenen Zentren langer Dauer gut erregen und diese nur langsam anklingen, wird es indessen verständlich, daß keine diesen Zentren zukommende Leitfähigkeitsänderung gefunden werden konnte.

Hrn. Geheimrat Lenard möchte ich zum Schluß für wertvolle Ratschläge meinen Dank aussprechen.

Heidelberg, Juni 1924.

1) P. Lenard, „Quantitatives“ a. a. O.

(Eingegangen 28. Juli 1924.)

3. *Über den Einfluß der Diffusion auf nahezu gesättigte Ströme;*  
*von George Jaffé.*

Einleitung.

Die Ionendiffusion spielt in vielen Fällen von Gasleitfähigkeit eine beträchtliche Rolle; es ist darum von Wichtigkeit, den Betrag abschätzen zu können, den dieser Einfluß erreichen kann. Die Berücksichtigung der Diffusion beim stationären Stromdurchgang durch ionisierte Gase oder flüssige Dielektrika erfordert die Behandlung des folgenden Systems von partiellen Differentialgleichungen:

$$(1) \quad \begin{cases} D \Delta p - k \operatorname{div}(p \mathfrak{E}) = \alpha p n - q, \\ D' \Delta n + k' \operatorname{div}(n \mathfrak{E}) = \alpha p n - q, \\ \operatorname{div} \mathfrak{E} = \frac{4\pi}{K}(p - n). \end{cases}$$

Hierbei bedeuten:  $\mathfrak{E}$  die elektrische Feldstärke,  $p$  und  $n$  die Dichte der positiven und negativen Volumladung,  $K$  die Dielektrizitätskonstante des ionisierten Mediums, alles in elektrostatischem Maße;  $k, k'$  und  $D, D'$  stellen die spezifischen Geschwindigkeiten und die Diffusionskoeffizienten der positiven bzw. negativen Ionen,  $\alpha$  ihren Wiedervereinigungskoeffizienten (bezogen auf Ladungsdichte, nicht auf Ionenzahlen) dar; unter  $q$  endlich ist die pro Zeit- und Volumeinheit erzeugte Elektrizitätsmenge eines jeden Zeichens — im allgemeinsten Falle als Funktion des Orts — verstanden.

Als Grenzbedingungen kommen die Forderungen hinzu, daß  $p$  und  $n$  an allen Grenzflächen verschwinden müssen und das elektrostatische Potential  $\varphi$  ( $\mathfrak{E} = -\operatorname{grad} \varphi$ ) dort vorgeschriebene Werte annimmt.

Sind  $p, n$  und  $\mathfrak{E}$  bestimmt, so ergibt sich die Stromdichte  $i$  aus der Beziehung

$$(1a) \quad i = D' \operatorname{grad} n - D \operatorname{grad} p + (kp + k'n) \mathfrak{E}.$$

Vor einer Reihe von Jahren hat der Verfasser das lineare Problem, d. h. den Fall des ebenen Kondensators, behandelt, indem er Entwicklungen aufstellte, die für schwache und für nahezu gesättigte Ströme gelten.<sup>1)</sup> Was erstere betrifft, so führt das Problem auf Differentialgleichungen vom Laméschen Typ und verwickelte Rechnungen, so daß die Übertragung auf andere Kondensatorformen Schwierigkeiten begegnen dürfte. Dagegen ist die früher benutzte Methode der Näherungsrechnung für nahezu gesättigte Ströme auch in allgemeineren Fällen anwendbar. Im folgenden soll darum der Fall des Zylinder- und des Kugelkondensators behandelt werden; da jedoch auch die frühere Durchführung des ebenen Problems noch einer Ergänzung bedarf, werden wir zuerst nochmals auf diesen Fall zu sprechen kommen.

Die Ionenerzeugung wird überall im folgenden als homogen, und  $q$  demnach als konstant vorausgesetzt werden.

### § 1. Der Plattenkondensator.

Bedeute in diesem Falle  $V$  die Potentialdifferenz der beiden Platten vom Abstände  $a$ ,  $h$  die Feldstärke, die mit der Richtung der positiven  $x$ -Achse zusammenfallen möge und  $i$  die Stromdichte, so wird unser System (1) nach Streichung aller Differentialquotienten nach  $y$  und  $z$  durch den Ansatz

$$(2) \quad \begin{cases} p = p_1 \frac{1}{V} + p_2 \frac{1}{V^2} + \dots, \\ n = n_1 \frac{1}{V} + n_2 \frac{1}{V^2} + \dots, \\ h = h_0 V + h_1 \frac{1}{V} + h_2 \frac{1}{V^2} + \dots, \\ i = i_0 + i_1 \frac{1}{V} + i_2 \frac{1}{V^2} \end{cases}$$

linearisiert (J. 273). Die entstehenden Differentialgleichungen für die  $p_s$  und  $n_s$  ( $s = 1, 2, 3 \dots$ ) sind aber nur von *erster* Ordnung, so daß man diese Funktionen nur einer Bedingung an je einer Platte unterwerfen kann. In der früheren Arbeit wurden daher der Behandlung nahezu gesättigter Ströme die Grenzbedingungen

1) G. Jaffé, Ann. d. Phys. 43. S. 249. 1914. Auf diese Arbeit wird im Text mit einem J. und folgender Seitenzahl verwiesen.



nicht in der Form zugrunde gelegt, wie sie zur allgemeinen Kennzeichnung des Problems oben (S. 391) und auch in der früheren Arbeit zu Beginn (J. 251) angegeben sind, sondern in der einfacheren Form, in der sie bei Vernachlässigung der Diffusion gelten (J. 273). Danach wurde es für möglich angesehen, daß unter dem Einfluß starker Felder, entgegen der Wirkung der Diffusion, die Dichte der positiven Ionen an der Kathode und der negativen Ionen an der Anode nicht gleich null ist. Demgemäß verschwinden auch die angegebenen Näherungslösungen für  $p$  nur an der Anode und für  $n$  nur an der Kathode.

Diese Auffassung konnte berechtigt erscheinen, erstens, weil die Ionendichten bei nahezu gesättigtem Strom überhaupt nur kleine Größen von der Ordnung  $1/V$  sind (J. 274), und zweitens, weil es physikalisch durchaus möglich ist, daß die Grenzbedingungen, wie sie für die Diffusion bei Abwesenheit eines Feldes gelten, durch *starke* Felder im oben angegebenen Sinne abgeändert werden. Immerhin verletzt die frühere Lösung für nahezu gesättigte Ströme in mathematischer Hinsicht die allgemeinen Grenzbedingungen des Problems, und es erscheint darum wünschenswert, die Lösung in dieser Beziehung zu vervollständigen. Es ist allerdings von vornherein zu erwarten, daß die dadurch bedingte Änderung für die Strom-Spannungscharakteristik praktisch nicht merklich sein wird.

Es gelingt nun durch einen einfachen Kunstgriff, mit dem gleichen Ansatz (2) auch den strengen Grenzbedingungen zu genügen. Wir setzen zu diesem Zwecke

$$(3) \quad \frac{D}{V} = \delta, \quad \frac{D'}{V} = \delta',$$

führen  $\delta, \delta'$  an Stelle von  $D, D'$  in die Differentialgleichungen ein und behandeln  $\delta, \delta'$  wie endliche Größen (d. h. nicht wie Größen von der Ordnung  $V^{-1}$ ).

Verfährt man jetzt in genau derselben Weise wie früher, indem man die Glieder gleich hoher Ordnung auf beiden Seiten des Gleichheitszeichens einander gleich setzt, so bleiben die entstehenden Differentialgleichungen für  $p_s$  und  $n_s$  von zweiter Ordnung, und daher kann den Bedingungen  $p_s = n_s = 0$  an beiden Platten genügt werden. Allerdings enthalten die Lösungen für  $p_s$  und  $n_s$  dann noch implizit die Größe  $V$ , weil

die Koeffizienten  $\delta$ ,  $\delta'$  in sie eingehen. Dadurch wird aber die Genauigkeit der Lösung nicht beeinträchtigt; man braucht im Gegenteil nur im Endergebnis — oder schon im Verlaufe der Rechnung — diejenigen Glieder in  $V$  zu streichen, die man nicht mehr mitzubetrachten wünscht.

Das System von Differentialgleichungen, zu dem man auf die angegebene Weise gelangt, ist im wesentlichen identisch mit demjenigen, das schon Langevin gewonnen hat, indem er den Spezialfall engen Plattenabstandes durch schrittweise Annäherung behandelte.<sup>1)</sup> Wir glauben darum, daß es genügt, wenn wir für die Einzelheiten der Rechnung auf die Ausführungen bei Langevin<sup>2)</sup> verweisen, und hier nur einen Vergleich der Ergebnisse mit unseren früheren Rechnungen durchführen.

In erster Annäherung erhält man

$$(4) \quad p_1 = q \frac{a^2}{k} \left[ \frac{x}{a} - \frac{e^{\frac{mx}{a}} - 1}{e^m - 1} \right], \quad n_1 = q \frac{a^2}{k'} \left[ \frac{1 - e^{-\frac{m'x}{a}}}{1 - e^{-m'}} - \frac{x}{a} \right],$$

wenn

$$(5) \quad m = \frac{k}{D} V, \quad m' = \frac{k'}{D'} V$$

gesetzt wird, während sich früher (J. 274) ergeben hatte

$$(6) \quad p_1 = q \frac{a}{k} \cdot x, \quad n_1 = q \frac{a}{k'} (a - x).$$

Da  $m$  und  $m'$  für nahezu gesättigte Ströme große Zahlen sind, unterscheidet sich das  $p_1$  der Gl. (6) nur in unmittelbarer Nähe der Kathode merklich von dem jetzigen Ausdruck (4), und ebenso das frühere  $n_1$  nur in unmittelbarer Nähe der Anode von der zweiten Gl. (4). Es ist schon daraus zu entnehmen, daß der Unterschied in dem Ausdruck für die Stromdichte nur sehr unbedeutend sein wird.

1) P. Langevin, Le Radium 10. S. 113. 1913.

2) Bei unserem Ansatz werden alle Funktionen  $p_s$ ,  $n_s$ ,  $h_s$  mit geradem Index  $s$  zu null, bei Langevin, der nach  $q$  entwickelt, dagegen nicht. So kommt es, daß die Differentialgleichungen für die Größen mit dem Index  $s = 2\sigma - 1$  ( $\sigma \geq 1$ ) bis auf die Bedeutung der Koeffizienten gleichlautend werden mit den Langevinschen Gleichungen für die Größen mit dem Index  $\sigma$ .

In der Tat ergibt sich, in Übereinstimmung mit Langevin<sup>1)</sup>

$$(7) \quad i_0 = q a \left[ \frac{1}{1 - e^{-m'}} + \frac{1}{e^m - 1} - \left( \frac{1}{m} + \frac{1}{m'} \right) \right],$$

und dieser Ausdruck unterscheidet sich von dem früheren<sup>2)</sup> (J. 274, 275),

$$(8) \quad i_\infty + i_1 \frac{1}{V} = q a \left[ 1 - \left( \frac{1}{m} + \frac{1}{m'} \right) \right],$$

nur um Glieder von der Ordnung  $e^{-m}$  und  $e^{-m'}$ , die völlig vernachlässigt werden können.

Die weiteren Rechnungen gestalten sich sehr weitläufig, wenn man alle Glieder beibehält. Wir haben darum Glieder von der Ordnung  $e^{-m}$  durchgehend vernachlässigt, und zur weiteren Vereinfachung angenommen, daß die positiven und negativen Ionen gleiche Wertigkeit haben, so daß  $\frac{k}{D} = \frac{k'}{D'}$  gesetzt werden darf. Führt man dann die Rechnung so weit, daß alle Glieder von der Ordnung  $V^{-3}$  berücksichtigt werden, so erhält man für die Strom-Spannungscharakteristik genau dieselben Glieder, die das frühere Verfahren bei dem gleichen Näherungsgrade geliefert hatte [vgl. Formel (18')]. Es ist damit gezeigt, daß die früher zugelassene Ungenauigkeit in der Erfüllung der Grenzbedingungen nur Fehler von der Ordnung  $e^{-m}$  in der Charakteristik bedingt.<sup>3)</sup>

## § 2. Zylinderkondensator.

Bei Annahme axialer Symmetrie erhält man aus (1) die Gleichungen

1) Auf den inneren Grund für die Übereinstimmung zwischen dem Langevinschen und unserem Rechenverfahren ist schon J. 276, 277 hingewiesen worden.

2) Die erste Approximation für die Stromdichte bei dem jetzigen Verfahren enthält die Glieder erster Ordnung in  $1/V$ , da  $i_1$  selbst, wie alle  $i$ , mit ungeradem  $s$ , verschwindet. Daher muß Gl. (7) mit der Summe der beiden ersten Approximationen nach dem früheren Verfahren verglichen werden.

3) Von einer Neuberechnung der Glieder vierter Ordnung in  $1/V$  wurde wegen der Weitläufigkeit der Rechnung Abstand genommen; es kann nicht zweifelhaft sein, daß sie auch mit den früher berechneten übereinstimmen würden, da der Verlauf der Rechnung zeigt, daß immer nur Glieder von der Ordnung  $e^{-m}$  in Fortfall kommen.

$$(9) \quad \begin{cases} \frac{D}{r} \frac{d}{dr} \left( r \frac{dp}{dr} \right) - \frac{k}{r} \frac{d}{dr} (r p h) = \alpha p n - q, \\ \frac{D'}{r} \frac{d}{dr} \left( r \frac{dn}{dr} \right) + \frac{k'}{r} \frac{d}{dr} (r n h) = \alpha p n - q, \\ \frac{1}{r} \frac{d}{dr} (r h) = \frac{4\pi}{K} (p - n), \end{cases}$$

wenn unter  $r$  der Abstand von der Achse und unter  $h$  die radiale Feldstärke verstanden wird. Die Anode des Kondensators befinde sich bei  $r = a_1$ , die Kathode bei  $r = a_2$  und es sei  $a_2 > a_1$ . Die Potentialdifferenz heiße wieder  $V$ .

Subtrahiert man die erste Gleichung (9) von der zweiten und integriert nach  $r$ , so erhält man für die Stromdichte  $i$  und den Gesamtstrom  $J$  die Beziehung

$$(9a) \quad i = \frac{J}{2\pi r} = D' \frac{dn}{dr} - D \frac{dp}{dr} + h(kp + kn).$$

Wir ersetzen nun wieder  $D, D'$  nach (3) durch  $\delta, \delta'$ , substituieren dann den Ansatz (2) in (9) und (9a) und erhalten so die Bestimmungsgleichungen für die sukzessiven Approximationen. Diese unterliegen den Bedingungen

$$(10) \quad \begin{cases} p_s = n_s = 0 \quad \text{für} \quad r = a_1 \quad \text{und} \quad r = a_2, \\ \int_{a_1}^{a_2} h_0 dr = 1, \quad \int_{a_1}^{a_2} h_s dr = 0 \quad \text{für} \quad s = 1, 2, 3 \dots \end{cases}$$

Das einzige Glied von der Ordnung  $V^0$  liefert die statische Lösung

$$(11) \quad h_0 = \frac{c_1}{r}, \quad c_1 = \frac{1}{\lg \frac{a_2}{a_1}}.$$

Die Glieder von der Ordnung  $V^0$  ergeben die Differentialgleichungen für  $p_1$  und  $n_1$ :

$$(12) \quad \begin{cases} \frac{\delta}{r} \frac{d}{dr} \left( r \frac{dp_1}{dr} \right) - \frac{k}{r} \frac{d}{dr} (c_1 p_1) = -q, \\ \frac{\delta'}{r} \frac{d}{dr} \left( r \frac{dn_1}{dr} \right) + \frac{k'}{r} \frac{d}{dr} (c_1 n_1) = -q. \end{cases}$$

Setzt man

$$(13) \quad \mu = \frac{k c_1}{\delta} = c_1 m, \quad \mu' = \frac{k' c_1}{\delta'} = c_1 m',$$

wo  $m$  und  $m'$  die frühere Bedeutung (5) haben, so erhält man aus (12) unter Berücksichtigung von (10)

$$(14) \begin{cases} p_1 = \frac{q}{2c_1 k \left(1 - \frac{2}{\mu}\right)} \left[ r^2 - \frac{a_2^\mu a_1^2 - a_2^2 a_1^\mu}{a_2^\mu - a_1^\mu} - \frac{a_2^2 - a_1^2}{a_2^\mu - a_1^\mu} r^\mu \right], \\ n_1 = \frac{q}{2c_1 k' \left(1 + \frac{2}{\mu'}\right)} \left[ -r^2 + \frac{a_2^{\mu'+2} - a_1^{\mu'+2}}{a_2^{\mu'} - a_1^{\mu'}} - \frac{a_2^{\mu'+2} a_1^{\mu'} - a_2^{\mu'} a_1^{\mu'+2}}{a_2^{\mu'} - a_1^{\mu'}} r^{-\mu'} \right]. \end{cases}$$

Diese Ausdrücke vereinfachen sich noch etwas, wenn man Glieder von der Ordnung  $\left(\frac{a_2}{a_1}\right)^{-\mu} = e^{-m}$  vernachlässigt.

Dann wird nämlich

$$(14a) \begin{cases} p_1 = \frac{q}{2c_1 k \left(1 - \frac{2}{\mu}\right)} \left[ r^2 - a_1^2 - (a_2^2 - a_1^2) \left(\frac{r}{a_2}\right)^\mu \right], \\ n_1 = \frac{q}{2c_1 k' \left(1 + \frac{2}{\mu'}\right)} \left[ a_2^2 - r^2 - (a_2^2 - a_1^2) \left(\frac{a_1}{r}\right)^{\mu'} \right]. \end{cases}$$

Die erste Näherung für den Strom erhält man, wie bei dem ebenen Problem, aus den bei der Bestimmung von  $p_1$  und  $n_1$  auftretenden Konstanten.<sup>1)</sup> Es ergibt sich

$$(15) \begin{cases} i_0 = \frac{J_0}{2\pi r} = \frac{q}{2r} \left[ \frac{1}{1 + \frac{2}{\mu'}} \frac{a_2^{\mu'+2} - a_1^{\mu'+2}}{a_2^{\mu'} - a_1^{\mu'}} - \frac{1}{1 - \frac{2}{\mu}} \frac{a_2^\mu a_1^2 - a_2^2 a_1^\mu}{a_2^\mu - a_1^\mu} \right], \end{cases}$$

wofür wieder

$$(15a) \quad i_0 = \frac{J}{2\pi r} = \frac{q}{2r} \left[ \frac{1}{1 + \frac{2}{\mu'}} a_2^2 - \frac{1}{1 - \frac{2}{\mu}} a_1^2 \right]$$

geschrieben werden darf, wenn Größen von der Ordnung  $e^{-m}$  unterdrückt werden.

Die Glieder erster Ordnung in  $1/V$  liefern  $h_1$ ,  $p_2$  und  $n_2$ . Es ergibt sich, daß  $p_2$  und  $n_2$  verschwinden; damit werden dann auch alle  $p_s$ ,  $n_s$ ,  $h_s$  mit geradem Index  $s$  und alle  $i_s$  mit

1) Man vgl. P. Langevin, a. a. O.

ungeradem  $s$  zu null. Es folgt daraus aber keineswegs daß  $i$  selbst frei von ungeraden Potenzen von  $1/V$  ist; denn die Glieder  $i_s$  mit geradem Index  $s$  enthalten noch  $V$  implizit in den Koeffizienten  $\mu$  und  $\mu'$ .

Die Differentialgleichungen, die sich für die weiteren Glieder  $p_s$  und  $n_s$  ( $s$  ungerade) ergeben, sind immer wieder vom Typus der Gleichungen (12), nur daß auf den rechten Seiten vorhergehend bestimmte Funktionen stehen. Die Integration läßt sich also immer nach der Methode der Variation der Konstanten durchführen, die Ausdrücke werden aber bald sehr schwerfällig. Die Rechnung vereinfacht sich etwas, wenn man Glieder von der Ordnung  $e^{-m}$  vernachlässigt und gleiche Wertigkeit der Ionen voraussetzt. Unter diesen Annahmen hat der Verfasser die Charakteristik bis einschließlich aller Glieder von der Ordnung  $V^{-2}$  berechnet und dabei folgenden Ausdruck gefunden, der den Einfluß der Diffusion und der Rekombination auf den Eintritt der Sättigung abzulesen gestattet:

$$(16) \left\{ i = \frac{J}{2\pi r} = \frac{q(a_2^2 - a_1^2)}{2r} \left\{ 1 - \frac{2}{c_1} \frac{a_2^2 + a_1^2}{a_2^2 - a_1^2} \frac{D}{k} \frac{1}{V} \right. \right. \\ \left. \left. + \left[ \frac{4}{c_1^2} \frac{D^2}{k^2} - \frac{aq}{24c_1^2 k k'} (a_2^2 - a_1^2)^2 \right] \frac{1}{V^2} + \dots \right\} \right. \quad (20)$$

### § 3. Kugelkondensator.

Für den Fall des Kugelkondensators (Anode bei  $r = a_1$ , Kathode bei  $r = a_2$ ,  $a_2 > a_1$ , Potentialdifferenz  $V$ ) haben wir von dem Gleichungssystem

$$(17) \begin{cases} \frac{D}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dp}{dr} \right) - \frac{k}{r^2} \frac{d}{dr} (r^2 p h) = \alpha p n - q, \\ \frac{D'}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dn}{dr} \right) + \frac{k'}{r^2} \frac{d}{dr} (r^2 n h) = \alpha p n - q, \\ \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} (r^2 h) = \frac{4\pi}{K} (p - n), \end{cases} \quad (21)$$

$$(17a) \quad i = \frac{J}{4\pi r^2} = D' \frac{dn}{dr} - D \frac{dp}{dr} + h(kp + k'n)$$

auszugehen.

Die Rechnung gestaltet sich mit Hilfe des Ansatzes (3) und (2) in derselben Weise, wie beim Zylinderkondensator. Die

Glieder  $p_s$ ,  $n_s$ ,  $h_s$  mit geradem  $s$  und  $i_s$  mit ungeradem  $s$  verschwinden wieder. Die Differentialgleichungen für  $p_s$  und  $n_s$  lassen sich sämtlich nach der Methode der Variation der Konstanten behandeln, und es besteht nur der Unterschied gegen die beiden früheren Fälle, daß sich nicht alle vorkommenden Quadraturen in geschlossener Form ausführen lassen. Die Grenzbedingungen sind mit (10) gleichlautend.

Das einzige Glied höchster Ordnung liefert

$$(18) \quad h_0 = \frac{c_2}{r^2}, \quad c_2 = \frac{a_1 a_2}{a_2 - a_1}.$$

Führt man sodann die Größen

$$(19) \quad \nu = \frac{k c_2}{\delta} = c_2 m, \quad \nu' = \frac{k' c_2}{\delta'} = c_2 m'$$

ein, so erhält man aus den Gliedern nullter Ordnung

$$(20) \quad \begin{cases} p_1 = \frac{q \nu e^{-\frac{\nu}{r}}}{3 c_2 k} \left[ - \int_{a_1}^r r e^{-\frac{\nu}{r}} dr + \frac{e^{-\frac{\nu}{r}} - e^{-\frac{\nu}{a_1}}}{e^{-\frac{\nu}{a_2}} - e^{-\frac{\nu}{a_1}}} \int_{a_1}^{a_2} r e^{-\frac{\nu}{r}} dr \right], \\ n_1 = \frac{q \nu' e^{-\frac{\nu'}{r}}}{3 c_2 k'} \left[ - \int_{a_1}^r r e^{-\frac{\nu'}{r}} dr + \frac{e^{-\frac{\nu'}{r}} - e^{-\frac{\nu'}{a_1}}}{e^{-\frac{\nu'}{a_2}} - e^{-\frac{\nu'}{a_1}}} \int_{a_1}^{a_2} r e^{-\frac{\nu'}{r}} dr \right], \end{cases}$$

und als zugehörige Approximation für die Stromdichte und den Gesamtstrom

$$(21) \quad i_0 = \frac{J_0}{4 \pi r^2} = \frac{q}{3 r^2} \left[ \frac{\nu' \int_{a_1}^{a_2} r e^{-\frac{\nu'}{r}} dr}{e^{-\frac{\nu'}{a_2}} - e^{-\frac{\nu'}{a_1}}} + \frac{\nu \int_{a_1}^{a_2} r e^{-\frac{\nu}{r}} dr}{e^{-\frac{\nu}{a_2}} - e^{-\frac{\nu}{a_1}}} \right].$$

Die auftretenden bestimmten Integrale lassen sich auf den Integrallogarithmus zurückführen; für den uns beschäftigenden Grenzfall  $\nu \gg 1$  gewinnt man aber Näherungen am einfachsten unmittelbar durch wiederholte Anwendung der partiellen Integration. Man erhält so, wenn man zunächst nur Glieder von der Ordnung  $\nu^{-1}$  beibehält,

$$(20a) \quad \begin{cases} p_1 = \frac{q}{3c_2 k} \left[ r^3 - a_1^3 - (a_2^3 - a_1^3) e^{\frac{r}{a_2} - \frac{r}{a_1}} + \dots \right], \\ n_1 = \frac{q}{3c_2 k'} \left[ a_2^3 - r^3 - (a_2^3 - a_1^3) e^{\frac{r'}{a_2} - \frac{r'}{a_1}} + \dots \right] \end{cases}$$

und

$$(21a) \quad i_0 = \frac{J_0}{4\pi r^2} = \frac{q}{3r^2} \left[ (a_2^3 - a_1^3) - 3 \left( \frac{a_2^4}{r'} + \frac{a_1^4}{r} \right) + \dots \right].$$

Für die weiteren Rechnungen wurde wieder gleiche Wertigkeit der Ionen vorausgesetzt und die Genauigkeit bis zu den Gliedern von der Ordnung  $V^{-2}$  einschließlich getrieben.<sup>1)</sup> Es ergibt sich so die — Gl.(16) analoge — Strom-Spannungscharakteristik

$$(22) \quad \begin{cases} i = \frac{J}{4\pi r^2} = \frac{q(a_2^3 - a_1^3)}{3r^2} \left\{ 1 - \frac{3}{c_2} \frac{a_2^4 + a_1^4}{a_2^3 - a_1^3} \frac{D}{k} \frac{1}{V} \right. \\ \left. + \left[ \frac{12}{c_2^2} \frac{a_2^5 - a_1^5}{a_2^3 - a_1^3} \frac{D^2}{k^2} - \frac{\alpha q}{54 c_2^2 k k'} (a_2^3 - a_1^3)^2 \right] \frac{1}{V^2} + \dots \right\}^2. \end{cases}$$

### Schluß.

Den vorstehenden Entwicklungen sind noch einige Bemerkungen hinzuzufügen.

Wir haben unseren Rechnungen die strenge Form der Grenzbedingungen zugrunde gelegt. Verzichtet man darauf und führt die Rechnung in derselben Weise, wie wir es in der früheren Arbeit für den Plattenkondensator getan haben, so gelangt man zu genau den gleichen Endformeln (16) und (22).<sup>2)</sup> Die Ungenauigkeit in der Erfüllung der Grenzbedin-

1) Es sind also insbesondere auch die Glieder von der Ordnung  $e^{\frac{r}{a_2} - \frac{r}{a_1}} = e^{-\gamma m}$  vernachlässigt.

2) E. Riecke hat schon im Jahre 1903 die Diffusion bei der Behandlung nahezu gesättigter Ströme im Kugelkondensator berücksichtigt. (E. Riecke, Ann. d. Phys. 12. S. 52. 814. 1903.) In der ersten Arbeit gibt Riecke für den Einfluß der Diffusion ein Glied an, das nahezu mit unserem Korrektionsglied erster Ordnung übereinstimmt (a. a. O., S. 62); in der zweiten Abhandlung werden aber unrichtige Grenzbedingungen eingeführt, so daß gerade dieses Diffusionsglied in Fortfall kommt.

3) Frl. Ch. Francke hatte die Freundlichkeit, diese Vergleichsrechnungen durchzuführen, wofür ich ihr auch an dieser Stelle meinen Dank aussprechen möchte.



ungen hat also auch bei Zylinder- und Kugelkondensator nur Fehler von der Ordnung  $e^{-n}$  zur Folge. Kommt es auf Glieder von solcher Kleinheit nicht an, soll aber im übrigen die Genauigkeit weiter getrieben werden als wir es getan haben, so dürfte sich demnach das einfachere Verfahren (ohne die Substitution (3)) empfehlen, weil es erheblich weniger Rechenarbeit bedingt.

Wir haben ferner auf die nahe Beziehung hingewiesen, in der beim Plattenkondensator unser Ansatz mit demjenigen Langevins steht. Langevins Rechnungen gelten für den Fall, daß der Plattenabstand hinreichend klein ist, und er erreicht die Approximation durch Entwicklung nach  $q$ . Geht man denselben Weg bei Zylinder- und Kugelkondensator, so gelangt man wiederum im wesentlichen zu dem gleichen System von Differentialgleichungen, das wir behandelt haben. (Man vgl. S. 394 Anm. 2) Es ergibt sich so, daß die Charakteristiken (15) und (21) nicht nur bei beliebigem Abstand der Elektroden für hinreichend große Potentialdifferenzen gelten, sondern auch für beliebige Potentialdifferenzen bei hinreichend kleinem Elektronenabstand.

Endlich möchten wir noch darauf hinweisen, daß man den Ansatz (2) auch in die allgemeinen Gleichungen (1) substituieren kann, wenn man die dritte Gleichung (2) vektoriell auffaßt. Das einzige Glied von der Ordnung  $V$  führt dann auf das elektrostatische Problem. Es folgt daraus, daß in einem Kondensator von beliebiger Form für hinreichend hohe Werte der Potentialdifferenz, das heißt also für Sättigungsstrom<sup>1)</sup>, das Feld näherungsweise mit dem statischen zusammenfällt.

---

1) Die Existenz des Sättigungsstroms läßt sich nachweisen, indem man die beiden ersten Gleichungen (1) über das ganze Volumen  $v$  des Kondensators integriert und die linken Seiten nach dem Gaußschen Satz umformt. Die drei folgenden Bedingungen sind notwendig und hinreichend dafür, daß der Strom seinen Sättigungswert  $J = \int q \, dv$  annimmt. 1. Es dürfen keine Ionen durch Wiedervereinigung verloren gehen, 2. es dürfen keine positiven Ionen an der Anode und 3. keine negativen Ionen an der Kathode (durch Diffusion) ausgeschieden werden.

**Zusammenfassung der Ergebnisse.**

Unter Berücksichtigung von Diffusion und Wiedervereinigung der Ionen werden Entwicklungen der Strom-Spannungscharakteristik aufgestellt, die für nahezu gesättigte Ströme gelten, d. h. nach fallenden Potenzen der Potentialdifferenz fortschreiten. Ältere Ergebnisse für den Plattenkondensator werden verschärft und die Rechnungen für Zylinder- und Kugelkondensator neu durchgeführt.

Zugleich werden Charakteristiken gewonnen, die bei hinreichend engem Elektrodenabstand für beliebige Potentialdifferenzen gelten.

Leipzig, im Juni 1924.

(Eingegangen 21. Juni 1924.)

4.

Bro  
alle  
nun  
Med  
Gül  
lieb  
zahl

des  
wiss  
vor  
dur  
Ges  
Die  
zur  
dem  
Bew  
gege  
gan  
zu  
sch

auch  
wan

#### 4. *Gastheoretische Berechnung der Brownschen Bewegung;* *von Franz Zeilinger.*

(Zürcher Dissertation.)

##### I.

Die von Einstein im Jahre 1905<sup>1)</sup> gegebene Theorie der Brownschen Bewegung bildet heute noch und wird wohl für alle Zeiten die klassische Theorie dieser Gruppe von Erscheinungen bilden. Das Minimum von Voraussetzungen über den Mechanismus des Vorganges sichert ihr einen sehr weiten Gültigkeitsbereich, sie ist insbesondere auch für Gase von beliebiger Dichte und für Flüssigkeiten durch das Experiment<sup>2)</sup> zahlenmäßig bestätigt worden.

Aber gerade dieser Vorzug der Allgemeinheit in Ansehung des Mechanismus hat notwendigerweise den Nachteil einer gewissen Unanschaulichkeit zur Folge. Wir können die Stoßvorgänge nicht im Einzelnen verfolgen, sondern werden nur durch zwingende Argumente genötigt, anzuerkennen, daß der Gesamteffekt der Stöße im Mittel der und der sein muß. Diese Unanschaulichkeit vor allem veranlaßte Smoluchowski<sup>3)</sup> zur Veröffentlichung seiner grundlegenden Abhandlung aus dem Jahre 1906, worin er wenigstens für die Brownsche Bewegung in Gasen von geringer Dichte (freie Weglänge groß gegen Teilchenradius) ein sehr anschauliches Bild des Vorganges entwirft. Aber leider führt diese Theorie, wie bekannt, zu einem numerisch unrichtigen Wert für das mittlere Verschiebungsquadrat. Nach Smoluchowski versuchten noch

1) A. Einstein, Ann. d. Phys. 17. S. 549. 1905.

2) J. Perrin, „Les Atomes“ (Paris, F. Alcan, 1920) S. 173; vgl. auch G. L. de Haas-Lorentz, „Die Brownsche Bewegung und verwandte Erscheinungen“ (Leipzig, Vieweg, 1913) S. 31.

3) M. v. Smoluchowski, Ann. d. Phys. 21. S. 756. 1906.

mehrere Forscher<sup>1)</sup> auf anschauliche Art die Einsteinsche Formel für das mittlere Verschiebungsquadrat herzuleiten. Doch legen diese Arbeiten weniger Wert auf den Aufbau der Theorie aus einem zugrunde gelegten Modell, als vielmehr auf die einfache Gewinnung des Einsteinschen Resultates aus bekannten beobachtbaren Tatsachen. Die letzte der hier angegebenen Abhandlungen endlich verfolgt hauptsächlich den Zweck, die Einsteinsche Theorie in allen Einzelheiten zu erläutern. Es ist also — soviel uns bekannt — bisher noch nicht gelungen, eine modellmäßig anschauliche Ableitung der Gesetze der Brownschen Bewegung zu geben.

Dies soll im folgenden versucht werden, wobei wir uns ebenfalls auf Gase geringer Dichte und auf kugelförmige Teilchen beschränken. Die erste Beschränkung erscheint wesentlich. Die Verfolgung der Stoßvorgänge bei Teilchen, die schon groß genug sind, um merkliche Massenströmungen in ihrer Umgebung hervorzurufen, dürften auf außerordentliche mathematische und begriffliche Schwierigkeiten stoßen, besonders in dem Zwischengebiet, wo Teilchenradius und freie Weglänge von gleicher Größenordnung sind.<sup>2)</sup> Hingegen dürfte die Verallgemeinerung auf Teilchen von beliebiger Gestalt eher möglich sein.

Es werden zunächst (in II) die mittlere Änderung und das mittlere Änderungsquadrat einer Komponente der Teilchengeschwindigkeit durch direkte Verfolgung der einzelnen Stoßvorgänge berechnet, ähnlich, wie dies H. A. Lorentz<sup>3)</sup> getan hat. Sind diese Größen bekannt, so ergibt sich die mittlere Energie und das mittlere Verschiebungsquadrat des Teilchens unmittelbar durch die Anwendung der Fokker-Planckschen

1) A. Langevin, *Compt. rend.* **146**, 1908; Einstein u. Hopf, *Ann. d. Phys.* **33**, S. 1105. 1910; J. v. d. Waals jr. u. A. Snethlage, *Proc. Amst. Ac.* **18**, S. 1322. 1916; J. v. d. Waals jr., *Proc. Amst. Ac.* **20**, S. 1254. 1918; **21**, S. 1057. 1919; G. Jäger, *Wiener Ber. (IIa)* **128**, S. 1271. 1919.

2) Bekanntlich ist es noch nicht einmal gelungen, die *Beweglichkeit* eines kugelförmigen Teilchens in diesem Zwischengebiet auf einwandfreie Weise zu berechnen. Vgl. R. A. Millikan, *Phys. Rev.* **22**, S. 1. 1923.

3) H. A. Lorentz, „*Les Theories statistiques en Thermodynamique*“ (Leipzig, Teubner, 1916) S. 47ff.

partiellen Differentialgleichung.<sup>1)</sup> Die Anwendung dieses bequemen und eleganten mathematischen Instruments (welches ja implizite schon der Einsteinschen Ableitung zugrunde liegt) verstößt nicht gegen die erstrebte Anschaulichkeit. Denn es ist ebenso exakt und in letzter Linie auch anschaulich hergestellt, wie irgendein anderes rein mathematisches Theorem (etwa eine Integrationsmethode), dergleichen in jeder Analyse eines verwickelteren Naturvorganges zur Anwendung kommt.

Außer dem in II. behandelten Falle 1. vollkommen elastischer Reflexion werden (in III. und IV.) noch zwei andere, gleichfalls idealisierte Annahmen über die Art der Wechselwirkung der Moleküle mit der Teilchenoberfläche durchgerechnet, die wir mit Millikan und Epstein<sup>2)</sup> als

2. vollkommen diffuse Reflexion (III)

3. Kondensation und Wiederverdampfung (IV)

bezeichnen. Ihre genaue Festlegung erfolgt unten. Endlich wird auch noch (in V) die Brownsche Drehbewegung eines kugelförmigen Teilchens unter diesen Annahmen durchgerechnet. Wir sind uns natürlich, ebenso wie die obengenannten Forscher, bewußt, daß keiner der drei Fälle, auch keine Mischung derselben der Wirklichkeit entspricht; es scheint vielmehr ein kompliziertes Reflexionsgesetz mit (geringer) Bevorzugung des regulären Reflexionswinkels zu gelten<sup>3)</sup>, das schematisch durch eine Mischung von (1) und (2) dargestellt werden kann.

Da wir uns auf den Fall geringer Gasdichte beschränken, kann man die Stöße der einzelnen Moleküle als voneinander unabhängige Ereignisse betrachten. Außerdem sei die Masse  $M$  des betrachteten Teilchens so groß und seine Geschwindigkeit  $C$  so klein gegen die betreffenden Größen für das Molekül  $m$  und  $c$ , daß mit dem Faktor  $m/M$  oder auch schon mit  $C/c$ <sup>4)</sup>

1) A. Fokker, Ann. d. Phys. 43. S. 812. 1914; M. Planck, Berliner Ber. 1917. S. 324.

2) R. A. Millikan, Proc. Nat. Ac. of Sc. 9. S. 67. 1923; Phys. Zeitschr. 24. S. 273. 1923; Phys. Rev. 22. S. 1. 1923; P. S. Epstein, Phys. Rev. 21. S. 373. 1923.

3) R. A. Millikan, a. a. O.

4) Im allgemeinen ist ja die Energie des Teilchens gleich groß, wie die der Moleküle, also  $MC^2 \sim mc^2$ , so daß  $C/c$  von der Größenordnung  $\sqrt{m/M}$  ist.

multiplizierte Glieder klein sind gegenüber Gliedern von der Größenordnung der Einheit.

Die Bezeichnungsweise wird so gewählt, daß sich im allgemeinen große Buchstaben auf das Teilchen, kleine auf das Molekül beziehen. Ferner werden wir die Werte der Größen nach dem Stöße gegenüber ihren Werten vor demselben durch Striche unterscheiden.

## II.

Wir betrachten ein in einem Gase frei bewegliches kugelförmiges Teilchen von der Masse  $M$ , dem Radius  $R$  und der Geschwindigkeit  $C$  mit den Komponenten  $U V W$ . Die Mittelpunktskoordinaten seien  $X Y Z$ . Zur Festlegung eines Flächenelementes der Kugel benützen wir räumliche Polarwinkel  $\Theta, \Phi$  ( $\Theta$  = Winkel mit der  $Z$ -Richtung,  $\Phi$  = Azimut um die  $Z$ -Richtung von der  $XZ$ -Ebene aus gezählt). Dieses hat dann bekanntlich den Ausdruck

$$(1) \quad dF = R^2 \sin \Theta d\Theta d\Phi,$$

doch wollen wir stets, der Kürze halber, in unseren Formeln die Bezeichnung  $dF$  benützen. Die Geschwindigkeit eines

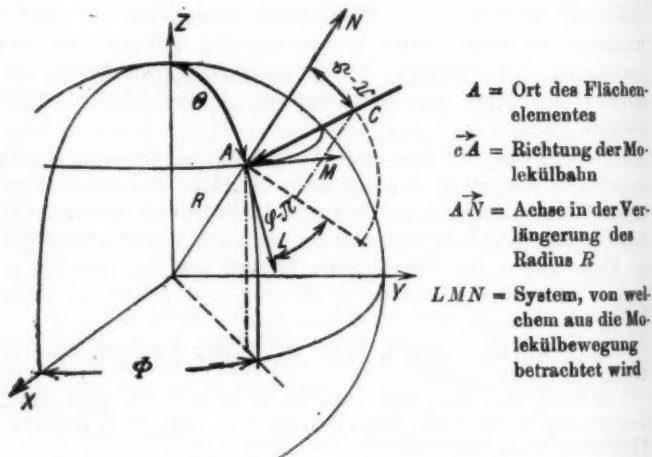


Fig. 1.

Moleküls, welches auf das Flächenelement auftrifft, beziehen wir auf ein zweites System räumlicher Polarwinkel  $\theta, \varphi$ ,

wobei  $\vartheta$  von einer Achse, welche jeweils mit der äußeren Normalen des Flächenelementes zusammenfällt und  $\varphi$  von der durch das Flächenelement und die Z-Achse gelegten Meridianebene aus gezählt wird (Fig. 1).

Zunächst machen wir die Annahme, daß die Moleküle an der Teilchenoberfläche absolut elastisch reflektiert werden. In diesem Falle erfolgt der Impulsaustausch stets in radialer Richtung, eine etwa vorhandene Drehbewegung der Kugel wird also von den Molekülstößen nicht beeinflusst werden, und kann überhaupt außer Betracht bleiben.

Ein Molekül mit einer Geschwindigkeit  $(c, c + d c)$ ,  $(\vartheta, \vartheta + d \vartheta)$ ,  $(\varphi, \varphi + d \varphi)$  hat gegenüber dem Flächenelement die *Relativgeschwindigkeit* in der Normalenrichtung

$$C_R - c \cos \vartheta$$

(wenn  $C_R$  die Normalgeschwindigkeit des Flächenelementes bedeutet). Bei dem elastischen Stoße wird jene — bis auf Glieder, die verschwindend klein höherer Ordnung sind — gerade umgekehrt, so daß die Kugel durch diesen Stoß den Impuls erhält

$$- 2m (C_R - c \cos \vartheta).$$

Dessen Z-Komponente ist

$$- 2m (C_R - c \cos \vartheta) \cos \Theta,$$

wodurch die Geschwindigkeitskomponente  $W$  um den Betrag

$$(2) \quad - 2\mu (C_R - c \cos \vartheta) \cos \Theta,$$

$$\left( \mu = \frac{m}{M} \right)$$

wächst. Innerhalb eines so kleinen Zeitintervalles  $\tau$ , daß sich  $W$  darin nur um sehr wenig ändert, mögen nun  $\nu$  solcher Stöße stattfinden, so daß die dadurch bewirkte Änderung von  $W$  innerhalb  $\tau$  beträgt

$$- 2\nu \mu (C_R - c \cos \vartheta) \cos \Theta.$$

Im Gase herrsche die Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung, d. h. es seien im Kubikcentimeter

$$(3) \quad \left\{ \begin{aligned} N \cdot f(c) dc d\omega &= N \left( \frac{m}{2\pi k T} \right)^{3/2} c^2 e^{-\frac{m c^2}{2k T}} dc \sin \vartheta d\vartheta d\varphi, \\ (d\omega &= \sin \vartheta d\vartheta d\varphi) \end{aligned} \right.$$

Moleküle mit Geschwindigkeiten zwischen  $(c, c + dc)$ ,  $(\vartheta, \vartheta + d\vartheta)$ ,  $(\varphi, \varphi + d\varphi)$  oder kurz „von der Art  $A''$ . ( $N$  = Gesamtzahl der im Kubikzentimeter befindlichen Moleküle,  $k$  ist die Boltzmannsche Konstante und  $T$  ist die absolute Temperatur). Mithin ist die durchschnittliche Anzahl ( $\bar{v}$ ) der in der Zeit  $\tau$  auf  $dF$  fallenden Moleküle von der Art  $A$  gegeben durch

$$(4) \quad \bar{v} = N \tau dF (C_R - c \cos \vartheta) f(c) dc d\omega$$

und die hierdurch bewirkte Änderung von  $W$

$$- 2\mu N \tau (C_R - c \cos \vartheta)^2 \cos \Theta f(c) dc d\omega dF.$$

Die mittlere Gesamtänderung von  $W$  in der Zeit  $\tau$ , welche durch alle auf die Kugel fallenden Moleküle hervorgebracht wird,  $\overline{\Delta_z}$ , ist danach

$$(5) \quad \left\{ \begin{aligned} \overline{\Delta_z} = & - 2\mu N \tau R^2 \int_0^\infty dc \int_{\pi/2}^\pi d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\Theta \int_0^{2\pi} d\Phi (C_R - c \cos \vartheta)^2 \\ & \cdot f(c) \sin \vartheta \cos \Theta \sin \Theta. \end{aligned} \right.$$

Nun hat  $C_R$ , die Geschwindigkeit des Flächenelementes in Richtung seiner Normalen, den Wert

$$(6) \quad C_R = U \sin \Theta \cos \Phi + V \sin \Theta \sin \Phi + W \cos \Theta.$$

Setzt man diesen in (5) ein, so ergibt die Integration mit (2)

$$(7) \quad \overline{\Delta_z} = - \frac{8\pi}{3} \frac{m}{M} \tau N R^2 \sqrt{\frac{2kT}{\pi m}} \cdot W,$$

oder

$$(8) \quad \overline{\Delta_z} = - \frac{\tau}{MB} \cdot W,$$

wenn wir mit

$$(9) \quad B = \frac{3}{8 \sqrt{2\pi m k T} N R^2}$$

die *Beweglichkeit* bezeichnen. Führen wir noch statt  $T$  und  $m$  die mittlere Geschwindigkeit  $\bar{c}$  der Moleküle und die Gasdichte  $\varrho$  ein, so geht (9) über in

$$(9') \quad B = \frac{3}{4\pi \bar{c} \varrho R^2}.$$

Gehen wir nun zur Berechnung des mittleren Quadrates der Geschwindigkeitsänderung über, so ist dasselbe in be-



kannter Weise als Mittelwert der Summe der Quadrate der durch die einzelnen Moleküle bewirkten Geschwindigkeitsänderungen zu berechnen, da ja die einzelnen Geschwindigkeitsänderungen ganz unabhängig voneinander erfolgen, gleichsam „unabhängige Fehler“ darstellen.

Nach (2) ist das Quadrat der Z-Komponente der durch einen Stoß der Kugel erteilten Geschwindigkeitsänderung

$$4\mu^2 (C_R - c \cos \vartheta)^2 \cos^2 \Theta.$$

Daraus ist das mittlere Quadrat der Änderung von  $W$  in der Zeit  $\tau$ ,  $\overline{\Delta_Z^2}$  wegen (4)

$$\overline{\Delta_Z^2} = 4\mu^2 N \tau \int (C_R - c \cos \vartheta)^2 \int (c) dc d\omega \cos^2 \Theta dF.$$

Die Integration über  $\vartheta$ ,  $\varphi$ ,  $c$ ,  $\Theta$  und  $\Phi$  ergibt

$$(10) \quad \overline{\Delta_Z^2} = \frac{8\pi}{3} \mu^2 N \tau R^2 \sqrt{\frac{8k^3 T^3}{\pi m^3}}.$$

Wir schreiben dies in der Form

$$(10') \quad \overline{\Delta_Z^2} = \tau \frac{Q}{M^2}.$$

Dann hat  $Q$  den Wert

$$(11) \quad Q = \frac{8\pi}{3} N m^2 R^2 \sqrt{\frac{8k^3 T^3}{\pi m^3}}.$$

$Q$  bedeutet also das mittlere Quadrat der Änderung des Impulses pro Zeiteinheit.

Um aus diesen Werten das mittlere Geschwindigkeitsquadrat  $\overline{W^2}$  und das mittlere Verschiebungsquadrat in der Z-Richtung,  $\overline{Z^2}$  zu berechnen, bedienen wir uns, wie bereits in der Einleitung bemerkt wurde, der Fokker-Planckschen partiellen Differentialgleichung.

Diese macht eine Aussage<sup>1)</sup> über die Wahrscheinlichkeit, zu einer bestimmten Zeit ein System, welches durch  $h$  Parameter  $q_1 \dots q_h$  ganz oder teilweise bestimmt ist, mit Werten dieser Parameter zwischen den Grenzen  $q_1$  und  $q_1 + dq_1$ ,  $q_2$  und  $q_2 + dq_2 \dots q_h$  und  $q_h + dq_h$  anzutreffen, wenn nur die in einer sehr kleinen Zeit  $\tau$  erfolgenden Änderungen dieser Parameter bekannt sind.

1) Vgl. z. B. E. Schrödinger, Wiener Ber. (IIa), 127. S. 237. 1918.

Die Änderungen der Parameter  $q_i$  können auf verschiedene Arten bewirkt werden, welche wir in drei Gruppen zusammenfassen:

1. Änderungen, welche ohne äußere Einwirkung von selbst erfolgen (sie mögen in der Zeit  $\tau$  die Werte  $r_i''$  haben).

2. Änderungen, welche auf „regelmäßige“ äußere Einflüsse zurückzuführen sind,  $r_i'$ , und

3. Änderungen, welche auf „unregelmäßige“ äußere Einflüsse zurückzuführen sind,  $r_i$ .

Die Wahrscheinlichkeit  $w(q_1 \dots q_h) d q_1 \dots d q_h$ , die Parameter  $q_i$  in einem bestimmten Zeitpunkt  $t$  zwischen den Werten  $q_i$  und  $q_i + d q_i$  anzutreffen, genügt dann der partiellen Differentialgleichung:

$$(12) \quad \left\{ \tau \frac{\partial w}{\partial t} = - \sum_1^h \frac{\partial}{\partial q_i} [w(r_i' + r_i'' + \bar{r}_i)] + \frac{1}{2} \sum_1^h \sum_1^h \frac{\partial^2}{\partial q_i \partial q_j} (w \bar{r}_i \bar{r}_j) \right.$$

Die Querstriche bedeuten, daß es sich um Mittelwerte der  $r_i$  bzw.  $r_i r_j$  in der Zeit  $\tau$  handelt.

Als Parameter können wir hier die Geschwindigkeit  $W$  und die  $Z$ -Koordinate wählen. In der Zeit  $\tau$  ändert sich  $Z$  „regelmäßig“ um  $\tau W$  und  $W$  infolge „unregelmäßiger“ äußerer Einflüsse um  $\Delta_Z$ . Setzen wir also  $W$  an Stelle von  $q_1$  und  $Z$  an Stelle von  $q_2$ , so ist, während alle anderen  $r$ -Größen verschwinden,

$$r_1 = \Delta_Z, \quad r_2'' = \tau W$$

und die Fokker-Plancksche Gleichung lautet für unseren Fall

$$(13) \quad - \frac{\partial}{\partial W} (\Delta_Z \cdot w) - \frac{\partial}{\partial Z} (\tau W \cdot w) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial W^2} (\Delta_Z^2 \cdot w) = \tau \frac{\partial w}{\partial t}.$$

Setzen wir hier aus (8) und (10) die Werte für  $\Delta_Z$  und  $\Delta_Z^2$  ein, so geht die Gleichung in die Form über

$$\frac{1}{MB} w + \frac{W}{MB} \cdot \frac{\partial w}{\partial W} - W \frac{\partial w}{\partial Z} + \frac{Q}{2M^2} \cdot \frac{\partial^2 w}{\partial W^2} = \frac{\partial w}{\partial t}.$$

Multipliziert man diese Gleichung der Reihe nach mit  $W^2$ ,  $WZ$ ,  $Z^2$  und führt jedesmal die Integration

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dW \int_{-\infty}^{+\infty} dZ$$

aus, so erhält man bzw. die drei gewöhnlichen Differentialgleichungen

$$\begin{aligned}\frac{d\overline{W^2}}{dt} + \frac{2}{MB} \overline{W^2} &= \frac{Q}{M^2}, \\ \frac{d\overline{WZ}}{dt} + \frac{1}{MB} \overline{WZ} &= \overline{W^2}, \\ \frac{d\overline{Z^2}}{dt} &= 2 \overline{WZ}.\end{aligned}$$

Die Integration der ersten Gleichung ergibt

$$(14) \quad \overline{W^2} = \frac{QB}{2M} + \left( \overline{W_0^2} - \frac{QB}{2M} \right) e^{-\frac{2t}{MB}},$$

wobei  $\overline{W_0^2}$  den Mittelwert zur Zeit  $t=0$  bedeutet. Setzt man diesen Wert in die zweite Gleichung ein und integriert wieder, so erhält man

$$(15) \quad \left\{ \begin{aligned} \overline{WZ} &= \frac{QB^2}{2} - MB \left( \overline{W_0^2} - \frac{QB}{2M} \right) e^{-\frac{2t}{MB}} \\ &\quad + (\overline{WZ_0} - QB^2 + MB \overline{W_0^2}) e^{-\frac{t}{MB}}, \end{aligned} \right.$$

wo wieder  $\overline{WZ_0}$  den Mittelwert zur Zeit  $t=0$  bedeutet.

Dieser Wert endlich in die dritte Gleichung eingesetzt ergibt

$$(16) \quad \left\{ \begin{aligned} \overline{Z^2} &= QB^2 t - M^2 B^2 \left( \overline{W_0^2} - \frac{QB}{2M} \right) \left( 1 - e^{-\frac{2t}{MB}} \right) \\ &\quad + 2MB (\overline{WZ_0} - QB^2 + MB \overline{W_0^2}) \left( 1 - e^{-\frac{t}{MB}} \right) \end{aligned} \right.$$

wenn willkürlich  $\overline{Z_0^2} = 0$  gesetzt wird. Dies ist dann erlaubt, wenn, wie wir annehmen wollen, der Ort zurzeit  $t=0$  genau bekannt ist und willkürlich in den Koordinatenursprung verlegt wird.

Für genügend große Zeiten geht (14) über in

$$\overline{W^2} = \frac{QB}{2M}$$

und da nach (9) und (11)

$$(17) \quad QB = 2kT$$

ist,

$$(18) \quad \overline{W^2} = \frac{kT}{M}.$$

wie es das Äquipartitionstheorem verlangt. Die Konstante

$$\left( \overline{W_0^2} - \frac{Q B}{2 M} \right)$$

gibt also den Betrag an, um welchen zur Zeit  $t = 0$   $\overline{W^2}$  von seinem normalen Mittelwert  $k T / M$  abweicht und die Potenz  $e^{-\frac{2t}{MB}}$  zeigt, wie dieser Anfangsüberschuß mit der Zeit verschwindet. Das Exponentialglied verschwindet nur dann, wenn unsere Kenntnisse über den Anfangszustand gerade solche sind, daß  $\overline{W_0^2} = k T / M$  ist. Dies ist z. B. dann der Fall, wenn  $W_0$  scharf bestimmt  $\sqrt{k T / M}$  ist, aber auch dann, wenn wir über  $W_0$  nichts anderes wissen, als daß das Teilchen in einem ganz beliebigen Zeitpunkt ins Auge gefaßt wurde.

Da wir angenommen haben, daß sich das Teilchen zur Zeit  $t = 0$  im Koordinatenanfangspunkt befunden habe, folgt

$$\overline{W Z_0} = 0.$$

Unter allen Umständen geht für genügend große  $t$  (16) über in

$$\overline{Z^2} = Q B^2 t,$$

da dann das erste Glied über die anderen überwiegt, woraus nach (17) folgt

$$\overline{Z^2} = 2 B k T \cdot t.$$

Erweitert man die rechte Seite durch Multiplikation mit der Loschmidtschen Zahl pro Mol,  $L$ , und führt die universelle Gaskonstante  $R = k L$  ein, so ergibt sich die Einsteinsche Formel

$$(19) \quad \overline{Z^2} = 2 B \frac{R T}{L} \cdot t.$$

Die im folgenden zu behandelnden Fälle unterscheiden sich von dem vorliegenden nur durch das Auftreten anderer Zahlenwerte für  $B$  und  $Q$ .

Wir merken noch an, daß für die Gültigkeit der Einsteinschen Formel (19) notwendig und hinreichend ist, daß zwischen  $B$  und  $Q$  die Beziehung (17) herrscht, was wegen (18) auch Gleichverteilung der kinetischen Energie zwischen Teilchen und Molekül nach sich zieht.

Wir werden uns daher in den folgenden Fällen darauf beschränken, die Gültigkeit von (17) nachzuweisen.

## III.

Die zweite Annahme — *diffuse Reflexion* — charakterisieren wir mit Epstein und Millikan folgendermaßen: Ein Molekül falle innerhalb eines Zeitelementes  $\tau$  auf das Teilchen und verlasse dasselbe noch innerhalb desselben Elementes  $\tau$  mit einer Geschwindigkeit und in einer Richtung, welche in keinem Zusammenhange mit der Einfallsgeschwindigkeit und -Richtung stehen. Dabei ist für den Vorgang wesentlich, daß das Auftreffen eines Moleküls immer und sofort sein Abgehen nach sich zieht, also die Anzahl der im Zeitelement  $\tau$  auftreffenden Moleküle immer gleich ist der Anzahl der in demselben abgehenden Moleküle, wie klein wir  $\tau$  auch wählen.

Die Geschwindigkeitsverteilung nach Größe und Richtung der von einem bestimmten Flächenelement der Kugel zurückkehrenden Moleküle soll in einem passend gewählten Koordinatensystem dieselbe sein, wie sie bei gleicher Temperatur unter den Molekülen besteht, die aus einem Flächenelement gleicher Größe im Innern des Gases austreten. Sei  $c'$ ,  $\vartheta'$ ,  $\varphi'$  Geschwindigkeit und Richtung in diesem passenden Koordinatensystem, so ist also der Bruchteil der zurückkehrenden Moleküle innerhalb  $c'$  und  $c' + d c'$ ,  $\vartheta'$  und  $\vartheta' + d \vartheta'$ ,  $\varphi'$  und  $\varphi' + d \varphi'$  — kurz „der Art  $A'$ “ — wie man leicht nachrechnet

$$(20) \quad \left\{ \begin{aligned} f^*(c' \vartheta') d c' d \omega' &= 2 \left( \frac{m \pi}{k T} \right)^{3/2} \cdot f(c') c' \cos \vartheta' d c' d \omega' \\ d \omega' &= \sin \vartheta' d \vartheta' d \varphi'. \end{aligned} \right.$$

Was nun das Koordinatensystem anlangt, in welchem dies gelten soll, scheint Epsteins Annahme die zu sein, es sei ein mit dem Flächenelement bewegtes, d. h. eines, in welchem das Flächenelement augenblicklich ruht. Auch wir wollen zunächst mit dieser Annahme rechnen, so daß also  $c'$ ,  $\vartheta'$ ,  $\varphi'$  in (20) die *Relativgeschwindigkeit* des Moleküls gegen das Flächenelement charakterisieren.

Da der Impulsaustausch jetzt nicht mehr in die Richtung des Radius fällt, wird jetzt auch die Drehbewegung des Teilchens durch die Stöße beeinflußt werden. Obwohl wir die Drehbewegung selbst erst später (in V) studieren wollen, müssen wir doch schon jetzt die Geschwindigkeit, die das Flächenelement infolge dieser Drehbewegung besitzt, berücksichtigen, um sicher zu sein, daß wir nicht einen etwa vorhandenen Ein-

fluß derselben auf die Änderung der Translationsgeschwindigkeit des Teilchens übersehen.

Ist  $\mathfrak{R}$  der als Vektor aufgefaßte Radiusvektor zum Flächenelement vom Teilchenzentrum aus,  $\mathfrak{D}$  der Vektor der Drehgeschwindigkeit, so ist jene Geschwindigkeit durch das Vektorprodukt  $[\mathfrak{D}\mathfrak{R}]$  dargestellt.

Die Richtungswinkel einer Molekülbahn mit den Achsen  $X Y Z$  wollen wir nun mit  $\alpha, \beta, \gamma$  bzw.  $\alpha', \beta', \gamma'$  bezeichnen, wobei die gestrichenen Winkel sich wie  $\vartheta', \varphi'$  auf das bewegte System beziehen.

Es falle nun ein Molekül von der Art  $A$  auf  $dF$  und bleibe dort haften, dann erteilt es dem Teilchen einen Impuls in der  $Z$ -Richtung

$$\mathfrak{S}_Z = -m \{W + [\mathfrak{D}\mathfrak{R}]_Z - c \cos \gamma\}.$$

Durch das Ausschleudern eines Moleküls von der Art  $A'$  aus demselben Flächenelement erhält die Kugel den weiteren Impuls in der  $Z$ -Richtung

$$\mathfrak{S}_Z' = -m c' \cos \gamma'.$$

Die durch diesen „Stoß“ hervorgebrachte Änderung von  $W$  ist daher

$$\frac{1}{M} (\mathfrak{S}_Z + \mathfrak{S}_Z') = -\mu \{W + [\mathfrak{D}\mathfrak{R}]_Z - c \cos \gamma + c' \cos \gamma'\}$$

und daher bei  $n$  Stößen

$$(21) \quad \frac{n}{M} (\mathfrak{S}_Z + \mathfrak{S}_Z') = -n\mu \{W + [\mathfrak{D}\mathfrak{R}]_Z - c \cos \gamma + c' \cos \gamma'\}.$$

Hier ist also  $n$  die Zahl der Moleküle von der Art  $A$ , die in der Zeit  $\tau$  auf das hervorgehobene Flächenelement auftreten und in Moleküle von der Art  $A'$  umgewandelt werden. Daher ist  $\bar{n}$  nach (4) und (20)

$$(22) \quad \bar{n} = N \tau dF (C_R - c \cos \vartheta) f(c) dc d\omega \cdot f^*(c' \vartheta') dc' d\omega',$$

so daß wir schließlich erhalten

$$\begin{aligned} \overline{\Delta}_Z = & -N\tau\mu \iiint \{W + [\mathfrak{D}\mathfrak{R}]_Z - c \cos \gamma + c' \cos \gamma'\} \\ & (C_R - c \cos \vartheta) f(c) dc d\omega f^*(c' \vartheta') dc' d\omega' dF. \end{aligned}$$

Nun sind die Komponenten von  $K$

$$(23) \quad \begin{cases} \mathfrak{R}_X = R \sin \Theta \cos \Phi \\ \mathfrak{R}_Y = R \sin \Theta \sin \Phi \\ \mathfrak{R}_Z = R \cos \Theta \end{cases}$$

woraus ohne weiteres die Werte für die Komponenten des Vektorproduktes folgen. Ferner ergibt sich nach den Regeln der sphärischen Trigonometrie

$$(24) \quad \begin{cases} \cos \alpha = \cos \Phi (\sin \Theta \cos \vartheta + \cos \Theta \sin \vartheta \cos \varphi) \\ \quad \quad \quad - \sin \Phi \sin \vartheta \sin \varphi \\ \cos \alpha' = \cos \Phi (\sin \Theta \cos \vartheta' + \cos \Theta \sin \vartheta' \cos \varphi') \\ \quad \quad \quad - \sin \Phi \sin \vartheta' \sin \varphi' \\ \cos \beta = \cos \Phi \sin \vartheta \sin \varphi \\ \quad \quad \quad + \sin \Phi (\sin \Theta \cos \vartheta + \cos \Theta \sin \vartheta \cos \varphi) \\ \cos \beta' = \cos \Phi \sin \vartheta' \sin \varphi' \\ \quad \quad \quad + \sin \Phi (\sin \Theta \cos \vartheta' + \cos \Theta \sin \vartheta' \cos \varphi') \\ \cos \gamma = \cos \Theta \cos \vartheta - \sin \Theta \sin \vartheta \cos \varphi \\ \cos \gamma' = \cos \Theta \cos \vartheta' - \sin \Theta \sin \vartheta' \cos \varphi'. \end{cases}$$

Setzt man diese Werte in das Integral ein, so ergibt die Rechnung

$$\overline{A_z} = -\frac{8\pi}{3} \left(1 + \frac{\pi}{8}\right) \mu \tau N R^2 \sqrt{\frac{2kT}{\pi m}} \cdot W,$$

d. h.

$$(25) \quad B = \frac{3}{8 \left(1 + \frac{\pi}{8}\right) \sqrt{2\pi m k T} N R^2} = \frac{3}{4\pi \left(1 + \frac{\pi}{8}\right) \bar{c} \varphi R^2}.$$

Auf Grund ähnlicher Überlegungen wie unter III finden wir weiter

$$\overline{A_z^2} = \mu^2 N \tau \int \int \int \{W + [\mathfrak{D}\mathfrak{R}]_z - c \cos \gamma + c' \cos \gamma'\}^2 \cdot (C_R - c \cos \vartheta) f(c) dc d\omega f^*(c' \vartheta') dc' d\omega' dF,$$

was ergibt

$$\overline{A_z^2} = \frac{8\pi}{3} \left(1 + \frac{\pi}{8}\right) N \mu^2 \tau R^2 \sqrt{\frac{8k^3 T^3}{\pi m^3}},$$

so daß  $Q$  den Wert erhält

$$(26) \quad Q = \frac{8\pi}{3} \left(1 + \frac{\pi}{8}\right) N m^3 R^2 \sqrt{\frac{8k^3 T^3}{\pi m^3}}.$$

Aus (25) und (26) ergibt sich wieder

$$\underline{Q B = 2kT},$$

wie in (17).

Wir möchten nun ganz kurz auf gewisse Bedenken hinweisen, welchen die am Anfang dieses Abschnittes gemachten Annahmen zu begegnen scheinen. Es zeigt sich nämlich, daß

die *Energiebilanz* für ein einzelnes Flächenelement im Durchschnitt eines Zeitintervalles  $\tau$  nicht erfüllt ist, wenn man nur die kinetische Energie der eintreffenden und abgehenden Gasmoleküle und die durch den Stoß auf das Teilchen übertragene kinetische Energie in Rechnung stellt. Man muß deshalb annehmen, daß das Teilchen Energie noch in anderer Form, d. h. offenbar als Wärme aufnimmt. Am deutlichsten tritt dies zu Tage, wenn man sich einen Stempel von derselben Oberflächenbeschaffenheit wie das Flächenelement in einen Zylinder, der allseitig von wärmeleitenden, auf konstanter Temperatur gehaltenen Wänden umgeben ist, hineingepreßt denkt. Die Rechnung ergibt, daß der Stempel selbst dabei  $\frac{1}{4}$  der von ihm geleisteten Kompressionsarbeit als Wärme zurückerhält.

Eine derartige Annahme ist an und für sich keineswegs unvernünftig. Nur erfordert sie offenbar weiter, daß man dem Teilchen eine hinreichende Wärmeleitfähigkeit zuschreibt, um die auch bei unregelmäßiger Bewegung auftretenden Temperaturdifferenzen so schnell auszugleichen, daß man auch für die Geschwindigkeitsverteilung der von dem Teilchen zurückgeworfenen Gasmoleküle mit demselben Wert der Temperatur rechnen kann. Andernfalls müßte man in jedem Augenblicke die ganze Vorgeschichte des Flächenelementes mit in Rechnung stellen, was diese natürlich unabsehbar komplizieren würde.

Fragen wir nun weiter, wie die Annahmen zu ändern sind, damit der Energiesatz auch innerhalb  $\tau$  für das Flächenelement gilt, *ohne* daß man eine Wärmeleitung annehmen muß (indem man etwa ein starres, rauhes Teilchen voraussetzt), so liefert die gleiche Rechnung das Ergebnis, daß für diesen Fall das „passend gewählte Koordinatensystem“<sup>1)</sup> sich mit der Normalgeschwindigkeit des Flächenelementes von diesem entfernen, also mit der doppelten Normalgeschwindigkeit des Flächenelementes sich durch das Gas bewegen muß. Wie leicht zu ersehen, ändert dies aber den Ausdruck für die Wahrscheinlichkeit, daß ein vom Flächenelement ausgeschleudertes Molekül von der Art  $A'$  sei, der nun statt (20) die Form annimmt

$$(20') f^*(c' \vartheta') dc' d\omega' = \frac{2 \left( \frac{m}{2kT} \right)^{3/2}}{\pi \left( 1 \pm C_R \sqrt{\frac{\pi}{2kT}} \right)} (c' \cos \vartheta' \pm C_R) f(c') dc' d\omega',$$

1) Vgl. oben S. 413.



wobei  $C_R$  wie früher die Normalgeschwindigkeit des Flächenelementes ist und das positive bzw. negative Zeichen gilt, je nachdem sich das fortgeschleuderte Molekül und das Flächenelement in gleicher bzw. entgegengesetzter Richtung bewegen.

Berechnen wir nun auf Grund dieser Annahmen  $\overline{\Delta_z}$  und  $\overline{\Delta_z^2}$ , so finden wir, daß diese Größen wieder die früheren Werte erhalten, d. h.  $B$  und  $Q$  die Beträge (25) bzw. (26) annehmen.

Durch Beobachtung des Verschiebungsquadrates ist es also nicht möglich, zwischen den beiden Annahmen zu unterscheiden. Es ist des weiteren nicht notwendig, bei der Annahme der Geschwindigkeit, mit welcher das gestrichene Koordinatensystem sich durch das Gas bewegt, sich auf die Werte  $C_R$  und  $2C_R$  zu beschränken. Wie man zeigen kann, ist für jedes kleinzahlige Vielfache  $a C_R$  das Äquipartitionstheorem erfüllt und hat  $B$  den gleichen Wert. Es ist nur zu beachten, daß die Verteilungsfunktion (20) allgemein den Ausdruck erhält

$$(20'') \quad \left\{ \begin{aligned} f^*(c' \vartheta') dc' d\omega' &= \frac{2 \left( \frac{m}{2kT} \right)^{3/2}}{\pi \left[ 1 \pm (a-1) C_R \sqrt{\frac{\pi}{2kT}} \right]} [c' \cos \vartheta' \\ &\quad \pm (a-1) C_R] f(c') dc' d\omega'. \end{aligned} \right.$$

Wir möchten an dieser Stelle bemerken, daß eine Rechnung Zerners<sup>1)</sup>, die bei genauer Prüfung den in vorliegender Arbeit mitgeteilten Ergebnissen (ebenso denen Epsteins) zu widersprechen scheint, ein Versehen enthält, da Zerner irrtümlich statt der in diesem Falle anzuwendenden Funktion (20'') die Funktion (4) benützt. Korrigiert man diesen Fehler, so stimmen seine Ergebnisse mit den unseren überein.

#### IV.

Als „Kondensation und Wiederverdampfung“ bezeichnen wir im Gegensatze zur „diffusen Reflexion“ die Wechselwirkung zwischen Teilchen und Molekül dann, wenn nicht nur Geschwindigkeit und Richtung der abgehenden Moleküle unabhängig sind von diesen Größen der auftreffenden, sondern auch die Anzahl. Die bei der diffusen Reflexion herrschende Wahrscheinlichkeitsabhängigkeit des Abgehens eines Teilchens

1) F. Zerner, Phys. Zeitschr. 20. S. 546, 1919.

von seinem Auftreffen ist also hier aufgehoben. Wir müssen nur annehmen, daß keine Massen-anlagerung an das Teilchen stattfinden soll, d. h. in *großen* Zeiträumen gleich viele Moleküle ausgeschleudert werden als auftreffen. Unter großen Zeiträumen verstehen wir dabei solche, innerhalb welcher die Geschwindigkeit des Teilchens alle möglichen Werte sehr oft annimmt.

Nennen wir wieder  $\nu$  die Zahl der in der Zeit  $\tau$  auf das Flächenelement fallenden Moleküle von der Art  $A$ , die Zahl der in derselben Zeit von demselben Flächenelement abgehenden Moleküle von der Art  $A'$  jetzt  $\nu'$ , so folgt für die Durchschnittswerte dieser Zahlen in der Zeit  $\tau$ :

$$\bar{\nu} \neq \bar{\nu}'$$

(hingegen

$$\bar{\nu} = \bar{\nu}'$$

wenn wir mit  $\bar{\nu}$  bzw.  $\bar{\nu}'$  die Mittelwerte von  $\nu$  bzw.  $\nu'$  für große Zeiten bezeichnen).

Auch hier nehmen wir an, daß die vom Flächenelement ausgeschleuderten Moleküle nach Richtung und Größe bezüglich eines passend gewählten Koordinatensystems so verteilt sind, wie dies bei gleicher Temperatur unter Molekülen der Fall ist, die aus einem Flächenelement gleicher Größe im Innern des Gases austreten. Offenbar hat hier aber nur die Annahme einen Sinn, daß sich dieses Koordinatensystem mit dem Teilchen mitbewegt, da wir ja dem auf dem Teilchen befindlichen Molekül keine Kenntnis von dessen Bewegungszustand zuschreiben können. Eine der im vorhergehenden Abschnitt analoge Überlegung liefert für die mittlere Anzahl  $\bar{\nu}'$  der abgehenden Moleküle von der Art  $A'$  den Wert

$$(27) \quad \bar{\nu}' = N \tau dF c' \cos \theta' \int (c') dc' d\omega'.$$

$\bar{\nu}$  erhält wieder den Wert (4). Danach ergibt sich für die Änderung von  $W$ , die dadurch hervorgerufen wird, daß  $\nu$  Moleküle von der Art  $A$  auf das Flächenelement fallen und  $\nu'$  von der Art  $A'$  von demselben fortgeschleudert werden, an Stelle von (21)

$$\frac{1}{M} (\nu \mathfrak{I}_x + \nu' \mathfrak{I}_x') = -\mu \{ \nu (W + [D\mathfrak{R}]_x - c \cos \gamma) + \nu' c' \cos \gamma' \}.$$

Durch Einsetzen der Werte (4) und (27) finden wir daraus

$$\overline{\Delta_z} = -\mu N \tau \int \cdot \left\{ \int (W + [\mathfrak{D}\mathfrak{R}]_z - c \cos \gamma) (C_R - c \cos \vartheta) \right. \\ \left. \cdot f(c) dc d\omega + \int c'^2 \cos \gamma' \cos \vartheta' f(c') dc' d\omega' \right\} dF.$$

Unter Berücksichtigung der Ausdrücke (23), (24) und (6) erhalten wir

$$\overline{\Delta_z} = -\frac{8\pi}{3} \mu \tau N R^2 \sqrt{\frac{2kT}{\pi m}} \cdot W,$$

d. h.

$$(28) \quad B = \frac{3}{8 \sqrt{2\pi m k T} N R^2} = \frac{3}{4\pi \bar{c} \varrho R^2}.$$

Ferner ist

$$\overline{\Delta_z^2} = \mu^2 N \tau \int \left\{ \int (W + [\mathfrak{D}\mathfrak{R}]_z - c \cos \gamma)^2 (C_R - c \cos \vartheta) f(c) dc d\omega \right. \\ \left. + \int c'^3 \cos^2 \gamma' \cos \vartheta' f(c') dc' d\omega' \right\} dF.$$

Man beachte, daß hier — im Unterschied von dem Falle der diffusen Reflexion — nicht die Summe der beiden Impulse zu quadrieren ist, sondern die Summe der einzelnen Impulsquadrate zu bilden ist. Die Rechnung ergibt

$$\overline{\Delta_z^2} = \frac{8\pi}{3} \mu^2 N \tau R^2 \sqrt{\frac{8k^3 T^3}{\pi m^3}},$$

d. h.

$$(29) \quad Q = \frac{8\pi}{3} N m^2 R^2 \sqrt{\frac{8k^3 T^3}{\pi m^3}}$$

und wieder aus (28) und (29)

$$\underline{BQ = 2kT}.$$

Auch hier finden wir — wie es wohl zu erwarten ist — daß für das Flächenelement innerhalb der Zeit  $\tau$  der Energiesatz nicht erfüllt ist. Wollte man — was aber offenbar keinen Sinn hätte — die exakte Gültigkeit des Energiesatzes für das Flächenelement auch innerhalb  $\tau$  fordern, so müßte sich das passende Koordinatensystem wie bei der diffusen Reflexion mit der Geschwindigkeit  $C_R$  vom Flächenelement entfernen und der Ausdruck (27) wäre zu ersetzen durch

$$(27') \quad \bar{v}' = N \tau dF (c' \cos \vartheta' \pm C_R) f(c') dc' d\omega'.$$

Die Rechnung zeigt aber, daß dadurch der Wert von  $\overline{\Delta_z}$  vergrößert, also die Beweglichkeit verkleinert würde, wogegen

$\Delta_z^2$  ungeändert bleibe. Wir sehen daraus weiter, daß dadurch das Produkt  $Q B$  nicht den Wert  $2kT$  erhielte und wir durch diese (sinnwidrige) Annahme in Widerspruch mit dem Äqupartitionstheorem geraten würden.

Es folgt daraus für die Annahme der „Kondensation und Wiederverdampfung“ im Gegensatz zur Annahme der „diffusen Reflexion“, daß notwendig das Teilchen wärmeleitend vorausgesetzt werden muß und bezüglich der Wahl des bewegten Koordinatensystems *nur* die in der Rechnung benützte Annahme als sinngemäß anzusehen ist.

## V.

Es bleibt uns nun noch die Brownsche Drehbewegung zu untersuchen. Diese wird dort auftreten, wo auch in tangentieller Richtung der Teilchenoberfläche ein Impulsaustausch stattfindet, das ist bei der „diffusen Reflexion“ und bei der „Kondensation und Wiederverdampfung“.

Wenn ein Molekül von der Art  $A$  auf das Teilchen fällt und dort haften bleibt, erteilt es ihm einen Drehimpuls vom Betrage  $\mathfrak{D} = [\mathfrak{H}\mathfrak{J}]$ . Seine Komponenten um die verschiedenen Achsen mögen bzw.  $\vartheta_x$ ,  $\vartheta_y$ ,  $\vartheta_z$  heißen. Dann ist  $\vartheta_z$  gegeben durch

$$(30) \quad \left\{ \begin{aligned} \mathfrak{D}_z &= -m R \{ (V + [\mathfrak{D}\mathfrak{H}]_Y - c \cos \beta) \sin \Theta \cos \Phi \\ &\quad - (U + [\mathfrak{D}\mathfrak{H}]_X - c \cos \alpha) \sin \Theta \sin \Phi \}. \end{aligned} \right.$$

Beim Austreten erteilt ein Molekül von der Art  $A'$  dem Teilchen wieder einen Drehimpuls,  $\mathfrak{D}' = [\mathfrak{H}\mathfrak{J}']$ , dessen  $Z$ -Komponente gegeben ist durch

$$(31) \quad \mathfrak{D}_z' = -m R (c' \cos \beta' \sin \Theta \cos \Phi - c' \cos \alpha' \sin \Theta \sin \Phi).^1$$

Die Werte von  $\cos \alpha$ ,  $\cos \beta$ ,  $\cos \alpha'$ ,  $\cos \beta'$  sind in (24) zusammengestellt.

1. *Diffuse Reflexion.* Finden in der Zeit  $\tau$  auf das Flächenelement  $n$  Stöße statt, bei welchen Moleküle von der Art  $A$

1) Wir beschränken uns hier auf die Durchführung der Rechnung unter der Annahme, daß das passend gewählte Koordinatensystem sich mit dem Teilchen mitbewegt, da, wie sich leicht zeigen läßt, im Falle der diffusen Reflexion auch hier durch die Einführung der anderen Annahmen am Resultat nichts geändert wird und für den Fall der Kondensation und Wiederverdampfung diese die allein erlaubte ist.

in solche von der Art  $A'$  übergehen, so erfährt das Teilchen durch sie einen Drehimpuls, dessen  $Z$ -Komponente ist

$$n (\mathfrak{D}_Z + \mathfrak{D}_Z').$$

Bezeichnet man jetzt mit  $J$  das Trägheitsmoment des Teilchens, so ist die durch diese Impulskomponente bewirkte Änderung der Winkelgeschwindigkeit um die  $Z$ -Achse,  $O_Z$

$$\frac{n}{J} (\mathfrak{D}_Z + \mathfrak{D}_Z').$$

Die mittlere Anzahl  $\bar{n}$  für die Zeit  $\tau$  ist wieder durch (22) gegeben. Daraus folgt für die durchschnittliche Gesamtänderung von  $O_Z$  in der Zeit  $\tau$ , welche wir mit  $\overline{\Delta O_Z}$  bezeichnen wollen

$$\overline{\Delta O_Z} = \frac{\tau N}{J} \iiint (\mathfrak{D}_Z + \mathfrak{D}_Z') (C_R - c \cos \vartheta) f(c) dc d\omega f^*(c' \vartheta') \cdot dc' d\omega' dF.$$

Mit den Werten (30), (31), (24) und (6) erhalten wir hieraus

$$\overline{\Delta O_Z} = - \frac{4\pi}{3} \frac{\tau N m R^4}{J} \cdot \sqrt{\frac{2kT}{\pi m}} O_Z.$$

Die Drehbeweglichkeit ist danach

$$(32) \quad B = \frac{3}{4 \sqrt{2\pi k T m} N R^4} = \frac{3}{2\pi \bar{c} \varrho R^4}.$$

Das mittlere Änderungsquadrat der Drehgeschwindigkeit,  $\overline{\Delta O_Z^2}$ , berechnen wir analog den vorangegangenen Fällen des Änderungsquadrates der Translationsgeschwindigkeit

$$\overline{\Delta O_Z^2} = \frac{\tau N}{J^2} \iiint (\mathfrak{D}_Z + \mathfrak{D}_Z')^2 (C_R - c \cos \vartheta) f(c) dc d\omega f^*(c' \vartheta') \cdot dc' d\omega' dF,$$

was ergibt

$$\overline{\Delta O_Z^2} = \frac{4\pi}{3} \frac{\tau N m^3 R^4}{J^2} \sqrt{\frac{8k^3 T^3}{\pi m^3}} = \frac{Q}{J^2} \tau,$$

wenn wir mit

$$(33) \quad Q = \frac{4\pi}{3} N m^3 R^4 \sqrt{\frac{8k^3 T^3}{\pi m^3}}$$

das mittlere Quadrat der Änderung des Drehimpulses in der Zeiteinheit bezeichnen. Aus (32) und (33) finden wir wieder

$$\underline{BQ = 2kT}.$$

Damit ist das Äquipartitionstheorem ausgesprochen. Dagegen lassen sich hier nicht ohne weiteres durch eine analoge Rechnung, wie sie in II durchgeführt wurde, mittels einer Fokkerschen Gleichung mittlere Quadrate von Drehwinkeln berechnen, weil ja  $O_X O_Y O_Z$  nicht die Differentialquotienten nach der Zeit irgendwelcher Drehwinkel sind. Es erwächst daher jetzt noch die Aufgabe, über die durchschnittliche Änderung der Drehwinkel selbst etwas auszusagen, die sehr viel weniger einfach ist als im Falle der translatorischen Impulse.

Fassen wir irgendeinen körperlichen Durchmesser der Kugel mit den Richtungsosinussen  $l, m, n$  in dem (raumfesten) XYZ-System ins Auge und sei  $\Omega$  der Winkel, den dieser Durchmesser jeweils mit seiner Anfangslage einschließt,  $\Omega_X \Omega_Y \Omega_Z$  seine Projektionen auf die Koordinatenebenen, so findet man leicht

$$\frac{d\Omega_Z}{dt} = O_Z - \frac{n(lO_X + mO_Y)}{l^2 + m^2}.$$

Daraus ersieht man, daß sich  $O_Z$  nur solange als Differentialquotient nach der Zeit von  $\Omega_Z$  auffassen läßt, als die Drehung aus der Anfangslage klein ist und die Entfernung des betrachteten Punktes auf der Kugel von der Äquatorebene klein bleibt. Man wird also bei Beobachtung der Drehbewegung sich auf Punkte beschränken müssen, welche stets nahe am Rande des Teilchenbildes bleiben, und nur kleine Winkel betrachten dürfen.

Nur in diesem Falle resultiert also die Formel für das mittlere Drehungsquadrat um eine Achse so einfach aus der Fokkerschen Gleichung, wie die mittleren Verschiebungsquadrate und nur in diesem Falle ist die Beziehung  $BQ = 2kT$  zugleich ein Beweis für die Gültigkeit der Einsteinschen Formel.

2. *Kondensation und Wiederverdampfung.* Hier ergibt sich aus (30) und (31) die Z-Komponente des Drehimpulses, den das Teilchen dadurch erhält, daß auf das Flächenelement  $\nu$  Moleküle von der Art A auffallen und  $\nu'$  Moleküle von der Art A' fortgeschleudert werden, zu

$$\nu \mathcal{D}_Z + \nu' \mathcal{D}'_Z.$$

Die mittleren Zahlen  $\bar{\nu}$  und  $\bar{\nu}'$  in der Zeit  $\tau$  sind durch (22) und (27) gegeben, so daß wir für  $\Delta O_Z$  erhalten

$$\overline{\Delta O_z} = \frac{\tau N}{J} \int \left\{ \int \mathfrak{D}_z (C_R - c \cos \vartheta) f(c) dc d\omega + \int \mathfrak{D}_z' c' \cos \vartheta' f(c') dc' d\omega' \right\} dF$$

$$\overline{\Delta O_z} = - \frac{4\pi}{3} \frac{\tau N m R^4}{J} \sqrt{\frac{2kT}{\pi m}} \cdot O_z,$$

woraus für die Drehbeweglichkeit folgt

$$(34) \quad B = \frac{3}{4 \sqrt{2\pi m k T} N R^4} = \frac{3}{2\pi \bar{c} \varrho R^4},$$

also der gleiche Wert, wie bei der diffusen Reflexion.

Ferner wird das mittlere Änderungsquadrat der Drehgeschwindigkeit

$$\overline{\Delta O_z^2} = \frac{\tau N}{J^2} \int \left\{ \int \mathfrak{D}_z^2 (C_R - c \cos \vartheta) f(c) dc d\omega + \int \mathfrak{D}_z'^2 c' \cos \vartheta' f(c') dc' d\omega' \right\} dF,$$

wobei, analog dem Falle der Translationsbewegung, wieder, im Gegensatze zur diffusen Reflexion die Drehimpulse  $\mathfrak{D}_z$  und  $\mathfrak{D}_z'$  einzeln zu quadrieren und die Quadrate zu addieren sind. Die Ausrechnung ergibt

$$\overline{\Delta O_z^2} = \frac{4\pi}{3} \frac{\tau N m^3 R^4}{J^2} \sqrt{\frac{8k^3 T^3}{\pi m^3}},$$

also

$$(35) \quad Q = \frac{4\pi}{3} N m^3 R^4 \sqrt{\frac{8k^3 T^3}{\pi m^3}},$$

so daß wieder aus (34) und (35) folgt

$$\underline{BQ = 2kT}.$$

Das Äquipartitionstheorem ist damit wieder ausgesprochen, die Einsteinsche Formel für das mittlere Drehungsquadrat folgt daraus wiederum nur unter den schon bei der diffusen Reflexion besprochenen Einschränkungen.

Wir wollen nun die Werte, welche wir für die Beweglichkeiten unter den verschiedenen Annahmen erhielten, in einer Tabelle zusammenstellen.

Fall	Translation	Drehung
1. Elastische Reflexion	$\frac{3}{4\pi \bar{c} \varrho R^2}$	$\infty$
2. Diffuse Reflexion	$\frac{3}{4\pi (1 + \pi/8) \bar{c} \varrho R^2}$	$\frac{3}{2\pi \bar{c} \varrho R^4}$
3. Kondensation und Wiederverdampfung	$\frac{3}{4\pi \bar{c} \varrho R^2}$	$\frac{3}{2\pi \bar{c} \varrho R^4}$

Die Werte der ersten Spalte stimmen mit denen überein, die Millikan aus unveröffentlichten Rechnungen Epsteins auszugsweise mitgeteilt hat.<sup>1)</sup> Millikans experimentellen Beweglichkeitsbestimmungen (Fall- und Steigversuche mit Tröpfchen) entspricht eine schematische „Mischung“ von Fall 1 und 2, d. h., sie lassen sich darstellen, wenn man annimmt, daß etwa 90 Proz. der Moleküle diffus, 10 Proz. elastisch reflektiert werden. Man überlegt leicht, daß in diesem Falle für die *Reziprokwerte* der Beweglichkeiten die „Mischungsregel“ gilt. Daß die Abweichung vom reinen Fall 2 (diffuse Reflexion) einer etwa 10prozentigen Beimischung von Fall 1 und nicht von Fall 3 zuzuschreiben ist (welche, wie obige Werte zeigen, bei diesen Versuchen denselben Effekt haben müßte), schließt Millikan<sup>2)</sup> aus einer anderen Versuchsreihe (Dekrement von makroskopischen Zylindern, die um ihre Figuren-achse schwingen), wobei Fall 1 und 3 nicht mehr äquivalent sind.<sup>3)</sup> Wie man sieht, könnten auch Versuche über Brownsche Drehungen zur Entscheidung herangezogen werden, da hier eine Beimischung von 8 ohne Wirkung ist, während eine Beimischung von 1 die Beweglichkeit erhöht.

Daß es sich bei diesen schematischen, additiven Kombinationen nur um eine erste grobe Näherung handeln kann, braucht wohl kaum gesagt zu werden.

#### Zusammenfassung.

1. Es werden für den Fall der elastischen Reflexion, der diffusen Reflexion und der Kondensation und Wiederverdampfung die translatorischen und rotatorischen Beweg-

1) R. A. Millikan, Phys. Rev. 22. S. 14. 1923.

2) Ebenda, S. 17.

3) R. A. Millikan, Phys. Rev. 21. S. 217. 1923; L. J. Stacy, Phys. Rev. 21. S. 239. 1923; K. S. van Dyke, Phys. Rev. 21. S. 250. 1923.



lichkeiten berechnet und für die ersteren Übereinstimmung mit den Epsteinschen Resultaten erzielt.

2. Es werden die Quadratmittel der translatorischen und rotatorischen Geschwindigkeitsänderungen für alle drei Fälle berechnet und mit Hilfe des Fokker-Planckschen Satzes aus diesen und den Beweglichkeiten die mittleren Geschwindigkeitsquadrate und die mittleren Verschiebungsquadrate bzw. Drehungsquadrate hergeleitet, wobei sich in allen Fällen (bei den Drehungen allerdings nur unter naturgemäßen Beschränkungen) die Einsteinsche Formel ergibt.

Die unter 2. angeführten Resultate möchten wir als das wesentliche Ergebnis der vorliegenden Arbeit ansehen.

Ich möchte es nicht versäumen, auch an dieser Stelle Hrn. Prof. Schrödinger für die Anregung zu dieser Arbeit und sein lebhaftes Interesse an ihrem Fortgang meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

(Eingegangen 17. Juli 1924.)

**5. Reflexion elektromagnetischer Wellen  
an Hertzschen Gittern;  
von W. Arkadiew.**

Zur Untersuchung der ferromagnetischen Eigenschaften der Metalle bei schnellen elektrischen Schwingungen hat Gans<sup>1)</sup> eine Theorie der Hertzschen Gitter entwickelt, die das Reflexionsvermögen  $P = |A|^2$  eines flachen Gitters zu berechnen gestattet. Nach dieser Theorie wird vorausgesetzt, daß die geraden Drähte von dem Radius  $b$  auf eine Entfernung  $a$  voneinander gespannt sind, daß  $b$  klein gegen  $a$  ist und  $a$  klein gegen die Länge  $\lambda = cT$  der einfallenden Welle.

Aus der Gleichung von Gans (64) folgt, daß

$$(1) \quad P = \frac{1}{u^2 + (1 + v)^2}.$$

Damit haben wir auf Grund von (62) und (63)

$$(2) \quad u - iv = \frac{2a}{\lambda} \left( \lg \frac{a}{2\pi b} + \tau_0 \right),$$

wo bei  $\mu = 1$  nach den Gleichungen (68) und (69)

$$\tau_0 = \frac{2}{q^2} \frac{2\pi L}{Tw} - i \frac{2}{q^2} \frac{w'}{w}$$

ist und  $q = 2\pi b \sqrt{\frac{2\sigma}{T}}$ . Bezeichnen wir mit

$$(3) \quad A = \frac{w'}{w} \quad \text{und} \quad B = \frac{2\pi L}{Tw}$$

die bekannten Verhältnisse des Widerstandes und der inneren Induktanz des Drahtes bei dem Wechselstrom von der Periode  $T$  zu seinem Widerstand  $w = \frac{1}{\pi b^2 \sigma}$  bei Gleichstrom, so werden wir finden, daß

$$\tau_0 = \frac{Tw}{4\pi} (B - iA)$$

---

1) R. Gans, Ann. d. Phys. 61. S. 447. 1920; 62. S. 429. 1921.

ist. Substituieren wir das in (2), so wird

$$(4) \quad u = \frac{2a}{\lambda} \lg \frac{a}{2\pi b} + hB \quad \text{und} \quad v = hA,$$

wobei

$$(5) \quad h = \frac{av}{2\pi c} = \frac{a\omega}{6\pi \cdot 10^8}$$

ist. Hier stellt  $\omega$  den Widerstand in Ohm eines Meters des Drahtes dar.

Falls die elektrische Leitfähigkeit des Drahtes  $\sigma$  unendlich groß ist, so werden die Glieder, die  $w$  enthalten, verschwinden; dann erhält  $u$  den Wert

$$(6) \quad u_0 = \frac{2a}{\lambda} \lg \frac{a}{2\pi b};$$

$P$  ist gleich

$$(7) \quad P_0 = \frac{1}{1 + u_0^2}$$

und

$$(8) \quad u = u_0 + hB.$$

Im folgenden werden wir uns auch mit dem relativen Reflexionsvermögen des Gitters  $R = P/P_0$  beschäftigen

$$(9) \quad R = \frac{1 + u_0^2}{(u_0 + hB)^2 + (1 + hA)^2}.$$

Wir können  $R$  auch in folgender Form darstellen:

$$(10) \quad R = 1 - \frac{KP_0}{1 + KP_0},$$

wobei

$$(11) \quad K = 2h(A + u_0B) + h^2(A^2 + B^2).$$

Wir wollen jetzt die Abhängigkeit der Größe  $K$  von dem Widerstand  $w$  betrachten, wofür wir den Parameter

$$(12) \quad \kappa = \sqrt{\frac{\pi\mu}{wT}} = 97,1 \sqrt{\frac{1}{\omega\lambda}}$$

einführen. Falls  $w$  sehr klein ist und  $\kappa$  groß, so können wir nach den bekannten Eigenschaften der Funktionen  $A$  und  $B$  schreiben  $A = B = \kappa$ ,  $h^2$  gleich 0 nehmen und nach (11) finden

$$(13) \quad K = (1 + u_0)a \sqrt{\frac{w}{\pi c \lambda}} = (1 + u_0) \frac{a}{97,1} \sqrt{\frac{\omega}{\lambda}}.$$

Wir haben hier bei einem konstanten  $b$  eine lineare Abhängigkeit der Größe  $K$  von  $\Omega = 1000 \cdot 2b\sqrt{\omega}$ , die wir als das Maß der Wurzel aus dem spezifischen Drahtwiderstand nehmen. Falls  $\omega$  sehr groß ist, so können wir auf Grund der Eigenschaften der Funktionen  $A$  und  $B$  annehmen, daß  $A=1$  und  $B=0$  ist. In diesem Fall ist nach (11)

$$(14) \quad K = 2h + h^2.$$

Wir besitzen hier eine parabolische Abhängigkeit von  $\Omega$ .

In Wirklichkeit sind wir dem ersten Fall sehr nahe,  $\kappa$  ist gewöhnlich größer als 1,5. Dann gelten die von Zenneck gegebenen Formeln  $A = 0,997\kappa + 0,277$  und  $B = 1,007\kappa - 0,040$ .

Bei kleinerem  $\kappa$  nimmt man  $A$  und  $B$  aus den entsprechenden Tafeln.<sup>1)</sup>

In der vorliegenden Arbeit will ich die experimentellen Resultate für unmagnetisierbare Drähte, die ich bei der Untersuchung des Reflexionsvermögens von engen Gittern aus vier Drähten von 49 cm Länge erhalten habe<sup>2)</sup>, mit den theoretischen Werten vergleichen. Der Drahtdurchmesser  $2b$  betrug damals von 0,018 mm bis 0,055 mm. Die Drähte befanden sich in der Entfernung  $a = \lambda/4$  voneinander.

Im oberen Teil der Fig. 1 ist der nach (11) berechnete Verlauf der Größe  $K$  für  $\lambda = 10,4$  cm,  $a = 2,6$  cm und verschiedene  $2b$ , von  $10 \mu$  bis 0,2 mm dargestellt. Die Geraden repräsentieren die Tangente zu den Kurven  $K$  im Ursprung. Sie sind nach (13) konstruiert. Die Werte  $\Omega = 1000 \cdot 2b\sqrt{\omega}$

1) Z. B. von E. Jahnke u. F. Emde, Funktionentafeln, S. 147, 1909. Die graphische Konstruktion zeigt, daß sich dort einige Fehler finden. Statt  $A=1,179$  muß 1,19 sein, statt  $B=0,4806$  — 0,46, statt 1,172 — 1,18. Dasselbe bei W. Jaeger, Elektrische Meßtechnik, S. 102, 1922.

2) W. Arkadiew, Ann. d. Phys. 45. S. 133. 1914. Die Grundgleichungen der Gansschen Theorie enthalten die magnetische Leitfähigkeit  $\varrho$  nicht (vgl. W. Arkadiew, Physik. Zeitschr. 14. S. 928. 1913). Darum kann man sie nicht für magnetisierbare Drähte unmittelbar anwenden. Die Einführung aber von  $\varrho$  gestattet, wie ich an anderer Stelle zu zeigen beabsichtige, das Reflexionsvermögen von Eisen- und Nickeldrähten in Übereinstimmung mit ihrem Absorptionsvermögen für Lecher'sche Wellen zu bringen. (W. Arkadiew, Absorption der Wellen an parallelen Drähten, Ann. d. Phys. 58. S. 105. 1919.) Dabei erhält man für Eisendraht von  $24,5 \mu$  die Eigenwellenlänge der Elementarmagnete  $\lambda_0 = 6$  cm,  $\mu_{\infty} = 28$  und  $\Theta = 1,6$ .

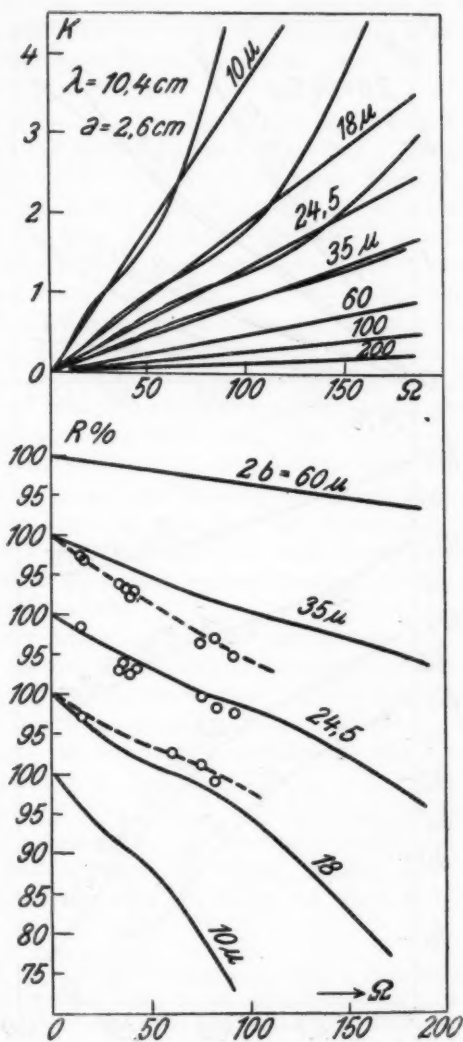


Fig. 1.

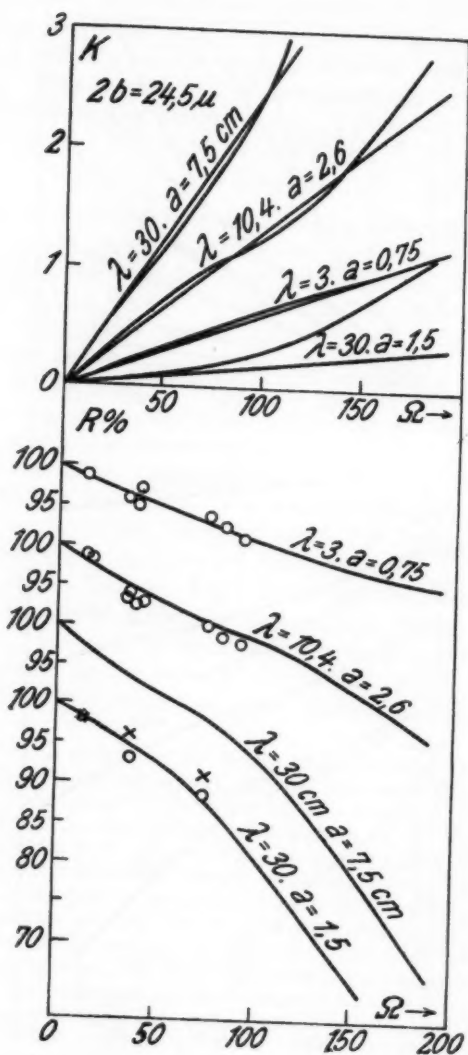


Fig. 2.

sind als Abszisse eingetragen. Die entsprechenden Kurven  $R$  sind im unteren Teil der Figur durchgezogen. Hier sind auch die experimentellen Werte, die ich im Jahre 1907—1908 erhalten habe<sup>1)</sup>, aufgetragen.

Im oberen Teil der Fig. 2 sind die Werte  $K$  für verschiedene  $\lambda$  und  $a$  bei konstantem  $2b = 24,5 \mu$  gezeichnet. Im unteren Teil sehen wir die entsprechenden Werte  $R$ . Bei den größeren  $a$  ist auch  $u_0$  größer und besitzt in dem Ausdruck (11) von  $K$  die Funktion  $B$  ein größeres Gewicht. Sie fällt schnell bis zum Wert Null bei der Vergrößerung von  $\Omega$  bzw.  $\omega$ . Infolgedessen biegt, während  $h^2$  und das zweite Glied in (11) klein sind, die Kurve  $K$  nach unten um und es bildet sich ein Buckel auf der Kurve. Bei den kleineren  $a$  wird  $u_0$  kleiner und darum erlangt nicht  $B$ , sondern die Funktion  $A$  größeres Gewicht im Ausdruck (11); hier nimmt  $A$  bei größerem  $\Omega$  bzw.  $\omega$  den endlichen Wert 1 an. Der Verlauf von  $K$  ähnelt hier fast dem zweiten Fall, Gleich. (14). Darum beobachten wir bei  $a = 1,5$  bei der Vergrößerung von  $\Omega$  einen schnellen Anstieg der Kurve  $K$  nach oben fast gerade vom Ursprung. Die Kurve  $R$  geht damit aus einer nach unten konvexen Kurve in eine schon am Anfang konkave über (vgl. die Kurven  $R$  für  $a = 7,5$  und  $a = 1,5$ ).

Bei der Kurve  $a = 1,5$  sind mit Kreuzen die Werte bezeichnet, die von Schaefer und Laugwitz<sup>2)</sup> für die Wellenlänge von 30 cm erhalten wurden. Ebenso sind auch hier die Werte für eine Wellenlänge von 27 cm mit Kreisen aufgetragen, die unlängst von Schaefer<sup>3)</sup> veröffentlicht worden sind.

In der Fig. 3 sind für  $\lambda = 3$  cm und  $a = 0,75$  cm die theoretischen Kurven  $P_0$  und  $P$  als Funktion des Drahtdurchmessers  $2b$  dargestellt. Die schwarzen Punkte beziehen sich auf die Beobachtungen mit Silber, Messing und Manganin; die weißen Kreise stellen die Werte dar, die mittels der Extra-

1) Vgl. Anm. 2 S. 428.

2) Cl. Schaefer u. M. Laugwitz, Ann. d. Phys. 23. S. 951. 1907. Die Werte  $\omega$  sind in dieser Arbeit unverhältnismäßig groß angegeben. Ich habe bei der Konstruktion der Punkte meine Werte  $\Omega$  für Ag, Pt und Manganin angenommen, was zu einer befriedigenderen Übereinstimmung mit den theoretischen Kurven führt.

3) Cl. Schaefer, Ann. d. Phys. 74. S. 275. 1924.

pulation für  $\omega = 0$  erhalten worden sind. Beim Versuch erhielt man natürlich die relativen Werte  $P'$ . Bei der Konstruktion der Kurven wurde  $P'$  für Silberdraht von  $18 \mu$  gleich dem theoretischen Wert angenommen. Für die anderen Drähte wurden  $P'$  in entsprechenden Einheiten ausgedrückt. Im oberen

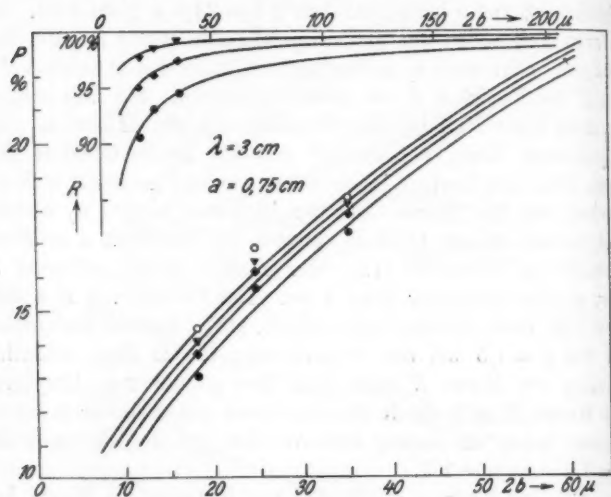


Fig. 3.

Teil der Figur ist die Größe  $R$  in dem Bereiche von  $2b$  zwischen  $10 \mu$  und  $0,2 \text{ mm}$  dargestellt. Wir sehen hier eine befriedigende Übereinstimmung des Versuchs mit der Theorie, mit Ausnahme der Drähte von  $24,5 \mu$ , die ein größeres absolutes Reflexionsvermögen  $P$  aufweisen, als das theoretische.

Die entsprechenden Werte für  $\lambda = 10,4 \text{ cm}$  sind in Fig. 4 aufgetragen. Hier erweisen die Drähte von  $35 \mu$  ein Maximum der Absorption  $P_0 - P$  und  $1 - R$ . Der experimentelle Gang  $R = f(2b)$  zeigt hier eine starke Abweichung von dem theoretischen Verlauf.

Auf Fig. 5 ist ein theoretischer Verlauf von  $R = f(\sqrt{\lambda})$  für eine Drahtdicke von  $24,5 \mu$  bei  $\omega = 235 \text{ Ohm/m}$  gegeben. Die Abhängigkeit kann man in dem Bereiche  $1 < \lambda < 20 \text{ cm}$  für eine lineare halten.



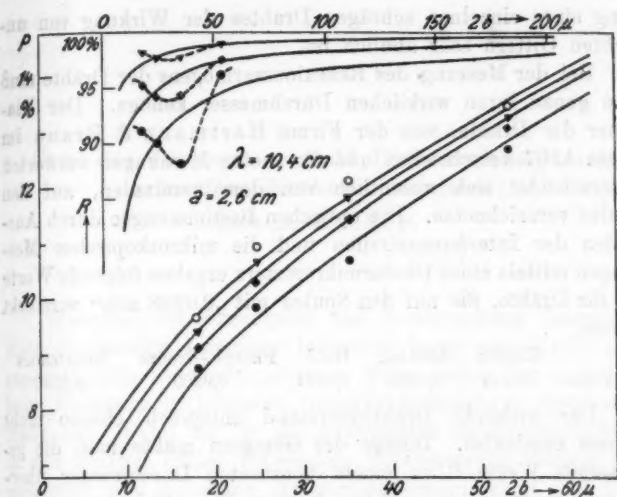


Fig. 4.

Die Kreuze beziehen sich auf die Beobachtungen mit den Gittern, die Kreise auf die Wirkung eines einzelnen Drahtes, der unter  $45^\circ$  zwischen zwei gekreuzten Hertz'schen Spiegeln ausgespannt ist. Aus diesem Diagramm, ebenso wie aus der Reihe der Kurven meiner früheren Arbeit, folgt, daß die Wir-

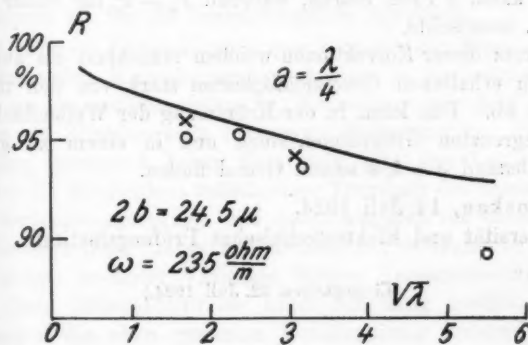


Fig. 5.

kung eines einzelnen schrägen Drahtes der Wirkung von un-  
dichten Gittern sehr ähnlich ist.

Bei der Messung des Reflexionsvermögens der Drähte muß  
man genau ihren wirklichen Durchmesser kennen. Der Dia-  
meter der Drähte, von der Firma Hartmann & Braun im  
Jahre 1907 verschrieben und für meine Messungen verwertet,  
unterscheidet sich wesentlich von dem nominalen, auf den  
Spulen verzeichneten. Die optischen Bestimmungen durch Aus-  
zählen der Interferenzstreifen und die mikroskopischen Mes-  
sungen mittels eines Okularmikrometers ergaben folgende Werte  
 $2b$  für Drähte, die auf den Spulen mit „0,0208 mm“ vermerkt  
waren.

	Kupfer	Messing	Gold	Phosph.-Bronze	Konstantan
$2b$ mm	0,0245	0,0244	0,0261	0,0230	0,0247

Der wirkliche Drahtwiderstand entsprach ebenso nicht  
seinem nominalen. Infolge des Gesagten mußte man die ge-  
messenen Werte  $P$  zu einem konstanten Durchmesser über-  
führen, wozu die empirischen Kurven  $P = f(2b)$  dienten, vgl.  
Figg. 10 und 11 meiner Arbeit, a. a. O.; sie wurden mittels der  
experimentellen Punkte der Figg. 3 und 4 konstruiert.

Bei den kleineren Werten  $P_0 - P$  jedoch konnten die ge-  
brauchten Drähte überhaupt nicht für die Messungen aus-  
genutzt werden, was bei  $2b = 55 \mu$  und bei  $\lambda = 3$  cm statt-  
findet. In der Tat sehen wir aus den Kurven der Fig. 3, daß  
 $\Delta P$  bei der Änderung  $\Delta 2b$  von 52 bis  $55 \mu$ , was immer statt-  
finden kann, 2 Proz. betrug, während  $P_0 - P$  für Silber etwa  
1 Proz. ausmachte.

Trotz dieser Korrekturen weichen manchmal die aus dem  
Versuch erhaltenen Gesetzmäßigkeiten stark von den theore-  
tischen ab. Das kann in der Krümmung der Wellenfläche, in  
den begrenzten Gitterdimensionen und in einem zu großen  
Drahtabstand  $a = \lambda/4$  seinen Grund finden.

Moskau, 14. Juli 1924.

I. Universität und Elektrotechnisches Prüfungsinstitut.

(Eingegangen 22. Juli 1924.)

## 6. Über die Erzeugung und Untersuchung mittelschneller Kathodenstrahlen;

von A. Becker.

Während der Erzeugung und Untersuchung langsamer Kathodenstrahlen beliebiger Intensität kaum prinzipielle oder experimentelle Schwierigkeiten im Wege stehen, treten solche beim Übergang zu größeren Geschwindigkeiten in steigendem Maße auf. Denn die für die quantitative Strahluntersuchung in den meisten Fällen notwendige Voraussetzung völliger Homogenität und Konstanz der Strahlgeschwindigkeit und konstanter und ausreichender Intensität stellt in diesem Gebiet an die experimentellen Hilfsmittel und ihre Gebrauchsweise besonders hohe Anforderungen. Da die Methode der Strahlerzeugung — von der Verwendung radioaktiver Stoffe abgesehen — auf der künstlichen Beschleunigung irgendwie erregter, ursprünglich langsamer Elektronen beruht, so handelt es sich allgemein um die Lösung der zwei getrennten Probleme der einwandfreien Verwertung geeigneter Quellen sowohl für Elektronen als für die beschleunigende Spannung.

1. Für die Entwicklung unsrer Kenntnis der Eigenschaften mittelschneller Kathodenstrahlen kommt in historischer Hinsicht der *Gasentladungsröhre* in Verbindung mit dem Induktorium als Strahlenquelle bevorzugte Bedeutung zu. Bei Anwendung genügend hoher Potentiale gibt das Lenardsche Fenster die Möglichkeit vollständiger Trennung des Erzeugungs- und Beobachtungsraumes und damit zugleich die Möglichkeit der Untersuchung unter fest definierten, vollkommen reinen und zudem weitester Variation fähigen Versuchsbedingungen. Daß diese Erzeugungsweise unter sorgfältig gewählten Bedingungen die oben genannte Voraussetzung namentlich genügender Homogenität der Geschwindigkeit erfüllt, ist durch

die grundlegenden Untersuchungen Hrn. Lenards<sup>1)</sup> nachgewiesen und durch Diskussion und Abbildung magnetischer Spektren besonders belegt worden. Die nachfolgende Literatur glaubte trotzdem das Induktorium als Spannungsquelle für exakte Versuche ablehnen und durch die Influenzmaschine ersetzen zu müssen, die ihrer Auffassung nach auch das Aluminiumfenster, dessen Bedeutung offenbar mehrfach unerkannt geblieben ist, entbehrlich machen sollte. Da auch neuerdings noch von Hrn. Starke<sup>2)</sup> die Auffassung vertreten wird, daß die mit Induktor erzeugten Kathodenstrahlen „fern von jeglicher Homogenität“ seien, so weise ich demgegenüber auf meine früheren Untersuchungen<sup>3)</sup> hin, die in Übereinstimmung mit Hrn. Lenards Nachweis<sup>4)</sup> sowohl durch Absorptions- als durch Ablenkungsbeobachtungen mit Sicherheit zeigen, daß das Induktorium zusammen mit der Fensterröhre sehr wohl geeignet ist, bei sachgemäßer Anwendung<sup>5)</sup> eine praktisch ausreichend homogene Strahlung zu liefern. Dies entspricht auch ganz sonstiger Kenntnis. Daß das Induktorium mehr oder weniger ausgeprägte Spannungsschwankungen an der Kathode erzeugt, die bei wenig sorgfältigem Gebrauch dieser Spannungsquelle und bei geringer oder inkonstanter Evakuierung der Entladungsröhre zum Auftreten eines „breiten „Kathodenstrahlspektrums“ führen, liegt in der Natur dieses Hilfsmittels. Die gelieferte Spannungsverteilung reduziert sich aber um so mehr auf ein scharfes Maximum, je schärfer die Unterbrechung des Primärstroms ist, wie sie durch einen rasch und gleichmäßig wirkenden Unterbrecher zusammen mit geeigneter Primärkapazität erreichbar wird. Für die Strahlbeschleunigung kommt schließlich von der angelegten Spannung nur derjenige Teil in Betracht, der während

1) P. Lenard, Wied. Ann. 51. S. 225. 1894; 52. S. 23. 1894; 56. S. 255. 1895.

2) M. Baltruschat u. H. Starke, Physik. Zeitschr. 23. S. 404. 1922.

3) A. Becker, Ann. d. Phys. 17. S. 381. 1905; Heidelb. Ak. A. 13. Abh. 1917.

4) Vgl. P. Lenard, Quantitatives über Kathodenstrahlen aller Geschwindigkeiten. Heidelb. 1918. S. 20 u. f.

5) Über alle Einzelheiten der Anwendung siehe A. Becker, Heidelb. Akad. A. 13. Abh. 1917.

der Strahlerzeugung, d. h. während des Entladungsvorgangs vorhanden ist. Wird daher das Vakuum der Röhre derart eingestellt, daß gerade nur der durch eine parallel geschaltete Entladungsstrecke regulierte Scheitelwert des Spannungmaximums zur Entladung führt, so ist die auftretende Strahlung als weitgehend homogen zu erwarten, um so mehr, als etwa begleitende langsamere Anteile durch selektive Absorption im Aluminiumfenster ausgeschaltet werden.

Als gewisser Nachteil ist bei der gewöhnlichen Entladungsröhre die kaum vermeidliche Inkonzanz der Strahlintensität anzusehen. Dieselbe hängt zusammen mit der in diesem Fall schwer eliminierbaren Variabilität des Entladungsvorgangs überhaupt. Da konstante Verhältnisse bezüglich der Strahlintensität vornehmlich an exakte Konstanthaltung des Trägererzeugungsprozesses in der Röhre gebunden sind, so sind diese nur dann erreichbar, wenn alle die Trägerbildung bestimmenden Faktoren, wie die Spannungslieferung, der Gasinhalt der Röhre und die Beschaffenheit der Kathodenoberfläche streng unveränderlich sind. Die auf konstante Geschwindigkeit gerichteten Bemühungen wirken sonach gleichzeitig begünstigend auf die Intensität. Da deren Schwankungen aber auf diesem Wege allein nicht zu beseitigen sind, bedarf es besonderer Hilfsmittel, welche diese Schwankungen zwar auch nicht beseitigen aber ihren Einfluß auf das Meßergebnis ausschalten. Vorkehrungen dieser Art, wie ich sie zuerst in die Kathodenstrahlmeßtechnik eingeführt und in zahlreichen verschiedenen Formen kritisch geprüft habe<sup>1)</sup>, bestehen in Kontrollvorrichtungen, welche mit der eigentlichen Meßanordnung in Parallel- oder Hintereinanderschaltung verbunden sind und jeweils einen der verfügbaren Strahlintensität proportionalen Wert anzeigen. Wie ich an genannter Stelle eingehend gezeigt habe, wird auf diese Weise die Gasentladungsröhre zusammen mit dem Induktorium zur vollwertigen Strahlenquelle für jede quantitative Untersuchung im Bereich mittlerer Geschwindigkeiten.

Die Elektrisiermaschine ist nun an sich zweifellos eine vorteilhaftere Spannungsquelle als das Induktorium. Sie kann

1) Siehe die bereits angeführten Arbeiten und außerdem A. Becker, Heidelb. Akad. A. 19. Abh. 1910; Physik. Zeitschr. 12. S. 1020. 1911; Ann. d. Phys. 67. S. 428. 1922.

also jedenfalls homogenere Strahlen und konstantere Intensität liefern, falls die elektrischen Verhältnisse auf der Entladungsbahn und damit die Strombelastung dauernd streng unveränderlich bleiben. Da aber vor allem die Gasverdünnung in Fensterröhren von der Elektrizitätsentladung kaum unbeeinflusst erhalten werden kann, so bedeutet ihre Anwendung gegenüber dem Induktorium, dessen kurze Entladungsdauer hier gerade von Vorteil ist, im allgemeinen keinen Gewinn. Die durch die wechselnde Strombelastung der Maschine verursachten nicht unerheblichen Spannungsschwankungen, die sich namentlich bei relativ hohen Gasverdünnungen durch Begünstigung ungewollter Schwingungsvorgänge<sup>1)</sup> störend bemerkbar machen, lassen die Elektrisiermaschine zum Betrieb der Gasentladungsröhre im allgemeinen sogar weit weniger geeignet erscheinen als das Induktorium.<sup>2)</sup>

2. Eine wesentliche Vereinfachung der Messung ist dagegen nach den vorstehenden Betrachtungen dann zu erwarten, wenn es gelingt, die in der Entladungsröhre vorhandene Verknüpfung von Intensität und Geschwindigkeit der Strahlen zu lockern und möglichst ganz zu beseitigen. Ältere eigene Versuche in dieser Richtung zeigten, daß die Schwankungen in der Intensität wesentlich dadurch reduziert werden, daß man die Röhre mit einer besonderen, gleichmäßig wirkenden intensiven Träger- bzw. Elektronenquelle versieht. Erfolgreich war beispielsweise die Anbringung feiner geeigneter Einkerbungen am Kathodenrand, die bei jeder Entladung zu Resonanzfunken führen, deren Wirksamkeit für die Strahlbildung deutlich merkbar ist. In ähnlicher, aber noch weit vollkommenerer Weise wirkt eine Glühkathode. Da deren Benutzung jeden Gasrest der Röhre völlig auszuschließen gestattet, so ist hier eine vollständige Trennung der die Intensität und die Ge-

1) Vgl. O. Devik, Ann. d. Phys. 45. S. 941. 1914.

2) Diese Gesichtspunkte vornehmlich lagen auch dem Urteil Hrn. Lenards (Quantitatives S. 20) über den meist gemachten Gebrauch der Influenzmaschine zusammen mit der Gasentladungsröhre zugrunde, in welcher Hr. Starke irrtümlicherweise ganz allgemein eine völlige Ablehnung der Influenzmaschine für quantitative Kathodenstrahlmessungen glaubte sehen zu müssen. Die Ablehnung galt nicht der Influenzmaschine an sich, sondern nur ihrer mangelhaften, unkritischen Anwendung.

schwindigkeit der Strahlen bestimmenden Faktoren möglich, was zu einer wesentlichen Verringerung der zwar, wie gezeigt, überwindlichen Schwierigkeiten, welche mit dem Gebrauch der Gasentladungsröhre verbunden sind, führen muß.

Diese Erwägungen veranlaßten uns schon frühzeitig, als die praktische Anwendung der Glühelktronenemission noch in ihren Anfängen stand, die *Glühkathodenröhre mit Aluminiumfenster* für die Zwecke der quantitativen Untersuchung mittelschneller Kathodenstrahlen auszubilden und zur Vertiefung unser Kenntnis der Eigenschaften dieser Strahlen heranzuziehen. Diese Aufgabe hat Hr. Eisenhut<sup>1)</sup> schon im Jahre 1913 übernommen und dann nach fünfjähriger Unterbrechung durch den Krieg im Jahre 1921 vollständig gelöst. Hr. Eisenhut zeigte, daß es ohne Verzicht auf die Vorteile der Fenster- röhre sehr wohl möglich ist, mit Verwendung einer Glüh- kathode mit Wolframdraht in relativ einfacher Weise völlig homogene Kathodenstrahlen beliebiger und konstanter Inten- sität zu erzeugen. Da die Bedenken gegen die Verwendung der Influenzmaschine hier fortfallen, falls Glaswandaufladungen im Kathodenstrahlrohr und zu hohe Strombelastung vermieden werden, ist sie in diesem Fall als Spannungsquelle besonders geeignet. Zur Spannungsregulierung wird der Röhre eine be- liebige einstellbare Spitzenstrecke parallel geschaltet, und durch Umlegen der Spannung auf eine zweite, genau abgepaßte Spitzenstrecke während des Nichtgebrauchs der Röhre wird eine dauernd gleichmäßige Belastung der Maschine hergestellt. Wird das Vakuum durch dauerndes Pumpen und Entfernen aller Dampfspuren durch Kühlung ständig auf ausreichender Höhe gehalten, so kann auf diesem Wege eine in der Inten- sität und Geschwindigkeit durch Glühstromstärke und meßbare Höhe der Spannung beliebig einstellbare Kathodenstrahlung jederzeit mit großer Sicherheit reproduziert werden.

3. Von besonderer Wichtigkeit ist die Untersuchung der *Homogenität der Strahlung*. Hr. Eisenhut hat zu diesem Zweck eingehende magnetische Ablenkungsbeobachtungen aus-

1) O. Eisenhut, Diss. Heidelberg, 13. Mai 1921. Siehe hier ins- besondere auch die historischen Bemerkungen namentlich bezüglich des Anteils deutscher Forscher an der Entwicklung der Kenntnis der Glüh- elektronenemission.



geführt und zwar unter sonst gleichen äußeren Versuchsbedingungen zum Vergleich sowohl mit glühelektrischen als mit den im gleichen Rohr durch Gasentladungen erzeugten Kathodenstrahlen. Die Dicke der den Erzeugungs- und Beobachtungsraum trennenden Aluminiumfenster variierte zwischen  $8 \times 10^{-5}$  und  $5 \times 10^{-4}$  cm. In dem evakuierten und zur Verhinderung von störenden elektrischen Ladungen mit geradem Metallnetz ausgekleideten Beobachtungsraum befand sich eine Blendenanordnung, die der früher von Hrn. Lenard<sup>1)</sup> bei seinen Ablenkungsversuchen benutzten nachgebildet war. Hinter den Blenden wurden 2 Willemitschirme aufgestellt und zwar der eine, kleinere senkrecht zum Kathodenstrahl zur Beobachtung des unabgelenkten Leuchtflecks, der andere, größere, seitlich und nahe parallel zur Rohrachse für die Beobachtung des mittels Hufeisenmagnets abgelenkten Strahls. Die mit 15000-Voltstrahlen erhaltenen Bilder seien beistehend wiedergegeben.

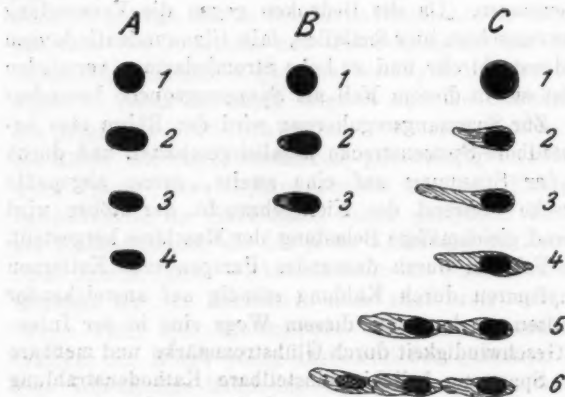


Fig. 1.

A. Bei den glühelektrisch erzeugten Kathodenstrahlen ist der direkte Leuchtfleck entsprechend der Blendenanordnung eine kreisförmige, gleichmäßig helle Fläche mit scharfen Rändern, die stufenweise stärker abgelenkten Leuchtbilder

1) P. Lenard, Wied. Ann. 52. S. 23. 1894.



Ellipsen ohne Verwaschung, deren Form und Größe den geometrischen Verhältnissen entspricht. Die Fensterdicke zeigte sich dabei ohne ersichtlichen Einfluß; das Fenster konnte sogar auch ganz fehlen.

B. Bei den durch ruhige Gasentladung und bei nicht zu hoher Strombelastung erzeugten Kathodenstrahlen hat der unabgelenkte Fleck das gleiche Aussehen wie im ersten Fall. Die abgelenkten Leuchtbilder sind dagegen nicht mehr scharf, sondern sie zeigen in Richtung der stärkeren Ablenkung eine um so ausgeprägtere Verwaschung, je dünner das benutzte Aluminiumfenster und je geringer dementsprechend seine Filterwirkung ist.

C. Treten infolge zu starker Belastung der Röhre disruptive Gasentladungen auf, so wird die Strahlung in hohem Maße unhomogen. Die scharfen Ränder des unabgelenkten Flecks verschwinden und die abgelenkten Bilder zeigen starke Verwaschungen, die sowohl nach größeren als nach kleineren Ablenkungen hin liegen können. In einzelnen Fällen können auch mehrere sehr intensive Strahlengruppen stark verschiedener Geschwindigkeit auftreten, wie dies aus den Bildern 5 u. 6 hervorgeht.

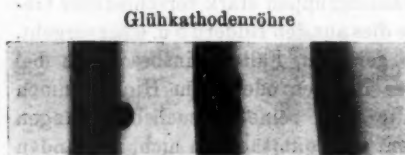
Daß andererseits in gewissen Fällen, insbesondere bei fehlerhafter Anordnung der Blenden oder beim Hinzukommen unerkannter falscher Kräfte auch reine Versuchsbedingungen vorgetäuscht werden können, wo sie tatsächlich nicht vorhanden sind, geht daraus deutlich hervor, daß die genannten Verwaschungen bisweilen lediglich durch Entfernen des elektrischen Schutznetzes oder durch unrichtiges Anbringen des ablenkenden Magnetfeldes zum Verschwinden gebracht werden konnten.

Diese Versuche zeigen unzweifelhaft die völlige Reinheit der Versuchsbedingungen bei der Glühkathodenröhre. Sie zeigen außerdem, entgegen der in der Literatur vielfach infolge der abweichenden Befunde des Hrn. Leithäuser<sup>1)</sup> sich findenden Auffassung, daß der Durchtritt der benutzten homogenen Kathodenstrahlen durch die Fensterfolie nicht etwa mit einem Auftreten von Inhomogenität verbunden sein muß, wie ich dies früher ebenfalls schon durch photographische Fixierung von Kathodenstrahlspektren richtig gestellt hatte.<sup>2)</sup>

1) G. E. Leithäuser, Ann. d. Phys. 15. S. 285. 1904.

2) A. Becker, Heidelb. Akad. A. 13. Abh. 1917.

4. Um diese Frage nach dem *Geschwindigkeitsverlust der Kathodenstrahlen beim Durchgang durch Materie* noch weiter zu untersuchen, hat Hr. Eisenhut eingehende Ablenkungsversuche mit einem an die Kathodenröhre angesetzten Beobachtungsraum ausgeführt, der dem von Hrn. Leithäuser benutzten nachgebildet war. Der Kathodenstrahl durchsetzte ebenso wie bei Hrn. Leithäusers Versuchen eine mit einer Aluminiumfolie mit kleinem Loch bedeckte Spaltblende und trat nach Durchgang durch zwei weitere Spaltblenden, die zur Abschirmung magnetischer Kräfte in einem weichen Eisenzylinder befestigt waren, in den weiten Beobachtungsraum, in dem die magnetische Ablenkung durch zwei Stromspulen und die Beobachtung des Strahls mittels Willemitschirms stattfand. Die angelegten Spannungen wurden zwischen 15000 und 50000 Volt variiert, und zum Vergleich wurde die Strahlenquelle nacheinander sowohl als Glühkathoden- wie als Gasentladungsröhre benutzt.



Glühkathodenröhre

Fig. 2a.



Gasentladungsröhre

Fig. 2b.

Die Entladungen der Glühröhre ergaben bei allen Versuchen dieselben Erscheinungen. Der unabgelenkte Fleck zeigte entsprechend der Gestalt der Blende eine breite rechteckige Fläche, in deren Mitte sich das Bild des Lochs als heller Fleck abhob (Fig. 2a). Die einseitige Unschärfe ist offenbar auf eine nicht ganz symmetrische Ausblendung zurückzuführen. Das abgelenkte Spaltbild hatte dieselbe Breite wie das unabgelenkte, und die Randunschärfe hatte gegen das unabgelenkte Bild nicht zugenommen. Das Bild des Lochs blieb stets scharf, war aber weniger abgelenkt als das Spaltbild, das von den durch die bedeckende Folie hindurchgegangenen

und daher verlangsamten Kathodenstrahlen erzeugt wird. Die relative Verschiebung der beiden Bilder gegeneinander nahm naturgemäß mit abnehmender Strahlgeschwindigkeit und mit wachsender Foliendicke zu.

Die von Hrn. Eisenhut gefundene Abhängigkeit des Geschwindigkeitsverlusts in Aluminium von der Strahlgeschwindigkeit wird in beistehender Fig. 3 für das Geschwindigkeits-

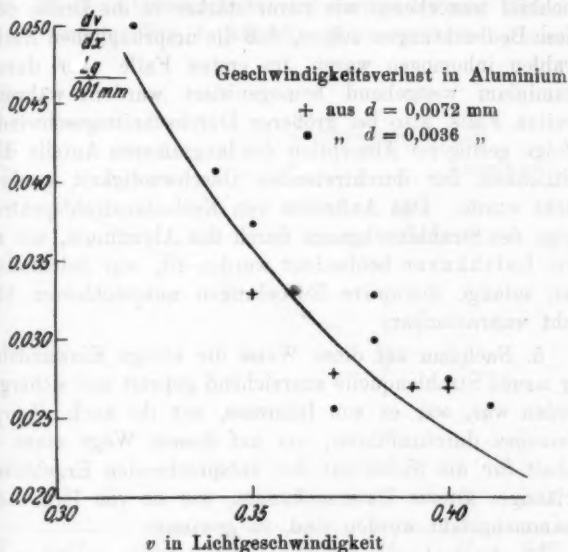


Fig. 3.

bereich von 0,32 bis 0,41 Lg (Geschwindigkeit in Bruchteilen der Lichtgeschwindigkeit) durch die Beobachtungspunkte (jeweils auf 0,01 mm Dicke berechnet) angegeben, während die ausgezogene Kurve der Zusammenstellung Hrn. Lenards<sup>1)</sup> entnommen ist. Die Übereinstimmung ist im ganzen als befriedigend zu bezeichnen.

Wesentlich andere Strahlbilder liefern die durch Gasentladungen, mit der Influenzmaschine erzeugten Strahlen. Fig. 2b gibt die Beobachtungen für die beiden verschiedenen Strahl-

1) P. Lenard, Quantitatives, Tafel I.

geschwindigkeiten 0,25 und 0,40 Lg und eine Aluminiumfolie von  $3,6 \times 10^{-4}$  cm mit Loch wieder. Bei der kleineren Geschwindigkeit zeigte das abgelenkte Spaltbild keine wesentliche Verbreiterung noch Verwaschung. Das Lochbild war dagegen stark in die Länge gezogen. Bei der größeren Strahlgeschwindigkeit trat eine Verbreiterung des abgelenkten Spaltbilds um etwa  $\frac{1}{3}$  der ursprünglichen Breite auf, und das Lochbild war ebenso wie zuvor stärker in die Breite gezogen. Diese Beobachtungen zeigen, daß die ursprünglichen Kathodenstrahlen inhomogen waren, im ersten Falle aber durch das Aluminium weitgehend homogenisiert wurden, während im zweiten Falle, also bei größerer Durchschnittsgeschwindigkeit, infolge geringerer Absorption des langsameren Anteils die Einheitlichkeit der durchtretenden Geschwindigkeit weniger erreicht wurde. Das Auftreten von Kathodenstrahlspektren als Folge des Strahldurchgangs durch das Aluminium, wie es von Hrn. Leithäuser beobachtet worden ist, war jedenfalls auch hier, solange disruptive Entladungen ausgeschlossen blieben, nicht wahrnehmbar.

5. Nachdem auf diese Weise die völlige Einwandfreiheit der neuen Strahlenquelle ausreichend geprüft und sichergestellt worden war, war es von Interesse, mit ihr auch *Absorptionsmessungen* durchzuführen, um auf diesem Wege einen neuen Anhalt für die Sicherheit der entsprechenden Ergebnisse zuverlässiger älterer Untersuchungen, wie sie von Hrn. Lenard zusammengefaßt worden sind, zu gewinnen.

Hr. Eisenhut hat in dieser Hinsicht die Strahlabsorption in Luft und Aluminium im Geschwindigkeitsbereich von 0,32 bis 0,40 Lg ermittelt. Die Intensitätsmessung erfolgte sowohl auf optischem Wege mit dem Lenardschen Ketonschirm als auf elektrometrischem Wege mit Hilfe des Paraffinkondensators, dessen Eigenschaften als Intensitätsmeßmittel Hr. Eisenhut erneut sehr eingehend und vollständig untersucht hat<sup>1)</sup>, nachdem seine Brauchbarkeit zu genanntem Zweck bereits

1) Bezüglich aller Einzelheiten dieser weitgehenden Untersuchung sei auf die Dissertation verwiesen. Über die Theorie des Paraffinkondensators siehe außerdem O. Eisenhut (nach K. Ebeling dargestellt), Heidelb. Akad. A. 6. Abh. 1921.

durch meine früheren Messungen<sup>1)</sup> nachgewiesen worden war. Alle neuen Messungen wurden unter sorgfältiger Beachtung aller notwendigen Vorsichtsmaßregeln durchgeführt und die beobachteten Absorptionskoeffizienten unter Berücksichtigung des Geschwindigkeitsverlusts derjenigen Geschwindigkeit zugeordnet, welche an der empfindlichen Stelle des Intensitätsmeßmittels vorhanden ist. Die Mittelwerte der erhaltenen Ergebnisse, die im allgemeinen bis auf wenige Prozent übereinstimmen, sind in Fig. 4 (auf die Masseneinheit berechnet)

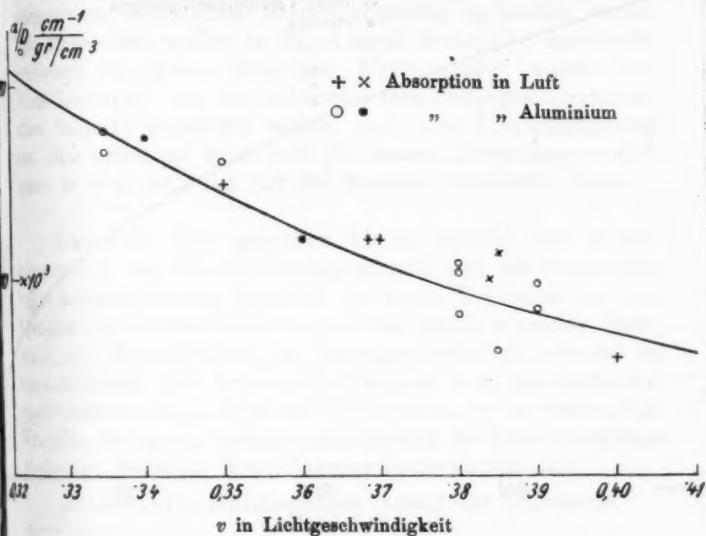


Fig. 4.

aufgezeichnet. Ihre Anpassung an die ausgezeichnete, von Hrn. Lenard<sup>2)</sup> gegebene Kurve ist eine recht befriedigende sowohl für Luft als für Aluminium, was als weitere Stütze für die Zuverlässigkeit auch der älteren, bei der Kurve verwerteten Messungen anzusehen ist.

6. Hr. Eisenhut hat schließlich versucht, Anhaltspunkte über die Größe der Grenzdicken in Aluminium zu erhalten.

1) A. Becker, Ann. d. Phys. 13. S. 394. 1904; 17. S. 381. 1905.

2) P. Lenard, Quantitatives, Tafel III.

Wenn auch eine exakte direkte Ermittlung derselben ausgeschlossen ist, da in Wirklichkeit die Vernichtung der Strahlintensität nicht durch Geschwindigkeitsverlust sondern durch Absorption erfolgt, so kann man doch dem gesuchten Wert um so näher kommen, je höher die verfügbare Ausgangsintensität der Strahlung ist und je mehr man infolgedessen diejenige Dicke der Substanz vermehrt findet, welche gerade

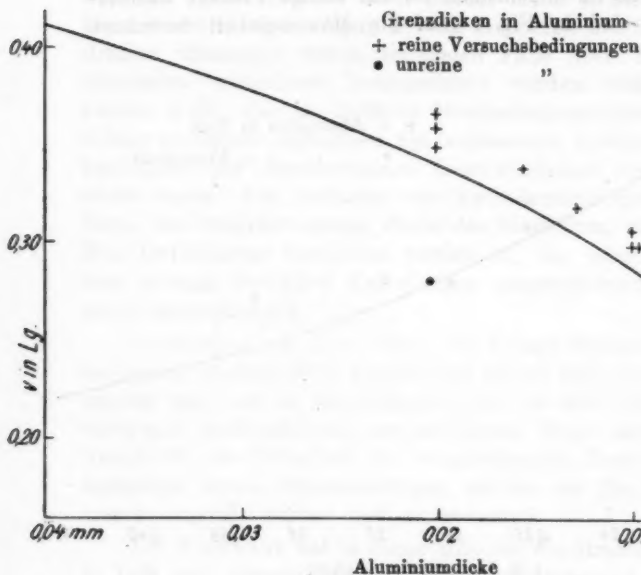


Fig. 5.

noch einen wahrnehmbaren Bruchteil der Intensität hindurchtreten läßt. Die neue Strahlenquelle ermutigt zu solchen Versuchen um so mehr, als sie die Möglichkeit bietet, durch Erhöhung der Glühstromstärke die Strahlintensität soweit zu steigern, als dies die Leistungsfähigkeit der benutzten Influenzmaschine zuläßt.

Die Glühkathodenröhre wurde sorgfältig gegen Lichtaustritt abgeblendet. Die jeweils untersuchte Aluminiumfolie befand sich unmittelbar vor dem Aluminiumfenster und dicht

dahinter der Ketonschirm. Zur Beobachtung wurde die Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen durch stufenweise Änderung der parallel geschalteten Spitzenstrecke so lange verändert, bis gerade kein Aufleuchten des Schirms mehr wahrzunehmen war. Der am Hochspannungselektrometer abgelesene Ausschlag gab dann ein Maß für die Höhe der angelegten Spannung und damit für diejenige Strahlgeschwindigkeit, welcher die benutzte Foliendicke als angenäherte Grenzdicke zukam. Zur Messung kamen 6 verschiedene Aluminiumdicken, denen ebensoviele verschiedene Geschwindigkeiten zuzuordnen waren. Die Ergebnisse werden in Fig. 5 durch Kreuze (+) dargestellt, während die Kurve diejenigen Werte angibt, welche von Hrn. Lenard<sup>1)</sup> aus den bekannten Geschwindigkeitsverlusten, also indirekt abgeleitet worden sind. Die Übereinstimmung ist eine auffallend gute, und die kleinen Abweichungen sind ganz in dem nach der Art der Messung geforderten Sinne.

Dieser in allen geprüften Fällen, nämlich der Strahlabsorption, des Geschwindigkeitsverlusts und der Grenzdicke sehr bemerkenswerte Anschluß der neuen Ergebnisse an diejenigen der älteren Erfahrung und der damit erbrachte Nachweis der Einheitlichkeit der Aussagen äußerlich teilweise so verschiedener, der kritischen Abwägung aber standhaltender Meßverfahren zeigt, daß neben der Anerkennung der praktischen Vorteile der neuen Versuchsmethode auch die ältere sorgfältige Meßweise bleibende Wertschätzung beanspruchen darf.

Heidelberg, Radiologisches Institut der Universität.

---

1) P. Lenard, Quantitatives, S. 64 und Tafel II.

(Eingegangen 21. Juli 1924.)

**7. Berichtigung zu der Abhandlung:  
 „Grundlagen einer Theorie der Supraleitfähigkeit“;  
 von Erich Kretschmann.**

In meiner obengenannten Abhandlung<sup>1)</sup> sind, wie ich nachträglich bemerke, in § 19, S. 441, und in der Zusammenfassung S. 443 bei Besprechung des Einflusses, den ein magnetisches Feld auf die Sprungtemperatur der Leitfähigkeit ausübt, Wendungen gebraucht, denen zufolge die Erhöhung und Erniedrigung der Energiestufen von Quantenbahnen in Metallmolekülen durch das magnetische Feld als verbunden mit einer gleichlaufenden Vergrößerung und Verkleinerung der Bahnen selbst erscheint. Das ist nach der bekannten Theorie des Zeemaneffekts so allgemein natürlich nicht richtig. Ich halte es gegenwärtig für geboten, bei Behandlung der genannten Frage von modellmäßigen Deutungsversuchen vorläufig abzusehen und sich auf rein energetische Betrachtungen zu beschränken. Näheres hierüber hoffe ich in einer demnächst zum Druck kommenden Schrift der „Königsberger Gelehrten Gesellschaft“ mitteilen zu können.

Königsberg i. Pr., den 1. Juli 1924.

1) E. Kretschmann, Ann. d. Phys. 74. S. 405—444. 1924.

(Eingegangen 4. Juli 1924.)



;

h

2.

4.

it

g

n

n

er

ie

ch

e-

r-

on

n-

e-